

**Importance des moments dipolaires diagonaux et  
non-diagonaux dans le processus de photodissociation de  $\text{HCl}^+$   
par laser intense.**

Par  
André Conjusteau

mémoire présenté au département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTE DES SCIENCES  
UNIVERSITE DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 1996



National Library  
of Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et  
des services bibliographiques

395 Wellington Street  
Ottawa, Ontario  
K1A 0N4

395, rue Wellington  
Ottawa (Ontario)  
K1A 0N4

*Your file* *Votre référence*

*Our file* *Notre référence*

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-612-15410-6

Canada

## SOMMAIRE

Le but premier de ce projet de recherche était de modéliser le plus exactement possible le phénomène de dissociation multiphotonique de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$ . Motivé, au départ, par l'impossibilité d'obtenir expérimentalement des informations concernant la dynamique de photodissociation, le projet se transforma rapidement en une étude systématique des effets des moments dipolaires diagonaux et non-diagonaux des molécules diatomiques hétéronucléaires.

La première partie de ce travail consistait en la dérivation d'une expression mathématique qui aura servi à modéliser le moment dipolaire permanent de  $\text{HCl}^+$ , pour toutes les valeurs de distances internucléaires possibles et pour tous les états de symétrie  $^2\Pi$  dont la courbe de potentiel est connue.

Pour compléter l'étude théorique du modèle, la formulation analytique des potentiels moléculaires habillés par le champ laser a été dérivée. Cette formulation sera utilisée lors de travaux futurs concernant les effets de résonance dans les processus de photodissociation multiphotonique.

Dans le but de remédier au manque de données spectroscopiques expérimentales (énergie cinétique des produits de dissociation), les simulations dépendantes du temps auront permis d'étudier le comportement de l'ion moléculaire dans les différents canaux de dissociation, indépendamment les uns des autres. Une étude exhaustive des spectres d'énergie cinétique de plus de 250 simulations n'étant pas réaliste, seuls les cas limites seront discutés et une analyse qualitative du phénomène de dissociation multiphotonique sera présentée. Une comparaison à d'autres méthodes de simulation complétera l'étude.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout particulièrement le professeur André D. Bandrauk pour l'accueil qu'il m'a offert et les moyens qu'il a apporté, au cours de ces deux années, pour mener à terme ce projet de recherche.

Merci au docteur Eric E. Aubanel pour son soutien durant le début de mon séjour au laboratoire de chimie théorique, ce temps critique de mon apprentissage, ainsi qu'à tous les membres du laboratoire de chimie théorique.

Sincères amitiés à Claude Dion, pour sa bonne humeur, sa bière et son balcon.

Merci à Christian "Caml FLight" Foisy, du CACPUS, pour les innombrables heures qu'il a perdues à m'aider à changer les couleurs de mon *desktop*.

Merci à celle qui m'a enduré, m'endure et m'endurera.

Il me serait impossible d'oublier de remercier le Fonds FCAR (ainsi que ma maman) pour tout financement reçu et la division scientifique de l'OTAN pour m'avoir donné la chance de participer à un cours intensif de dynamique moléculaire en Turquie.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>SOMMAIRE</b>	<b>ii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>iii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>iv</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>x</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>xvii</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>Première partie</b>	 <b>3</b>
 <b>1 Les jauges.</b>	 <b>4</b>
1.1 Formalisme et jauge coulombienne. . . . .	4
1.2 Les transformations de jauge . . . . .	7
1.2.1 Représentation de Bloch-Nordsieck. . . . .	8
1.2.2 Jauge du champ électrique. . . . .	10

<b>2</b>	<b>Étude analytique de l'ion moléculaire <math>\text{HCl}^+</math>.</b>	<b>12</b>
2.1	Introduction. . . . .	12
2.2	Transformation des potentiels analytiques. . . . .	13
2.2.1	État fondamental $X^2\Pi$ : potentiel de Morse. . . . .	13
2.2.2	État excité $(2)^2\Pi$ . . . . .	18
2.3	Formulation d'une expression générale pour les potentiels. . . . .	19
2.3.1	État $X^2\Pi$ . . . . .	21
2.3.2	État $(2)^2\Pi$ . . . . .	23
2.3.3	Modification des potentiels par le champ. . . . .	24
2.4	Dérivation d'une expression pour les états stationnaires. . . . .	25
2.4.1	État $X^2\Pi$ . . . . .	25
2.4.2	État $(2)^2\Pi$ . . . . .	29
2.5	Calcul des énergies propres. . . . .	30
<b>3</b>	<b>Les moments dipolaires diagonaux.</b>	<b>33</b>
3.1	Introduction. . . . .	33

3.2	Calcul du moment dipolaire classique. . . . .	36
3.2.1	$X^2\Pi$ , $(3)^2\Pi$ ; électron localisé sur H . . . . .	38
3.2.2	$(2)^2\Pi$ ; électron localisé sur Cl . . . . .	39
3.2.3	Transformation des coordonnées de référence. . . . .	42
3.3	Matrice des potentiels et moments de transition. . . . .	42
3.3.1	Dérivation du moment dipolaire pour le système à deux états. . .	43
3.3.2	Généralisation au problème à trois états. . . . .	47
 <b>Deuxième partie</b>		<b>51</b>
4	<b>Résolution numérique de l'équation de Schrödinger.</b>	<b>52</b>
4.1	Méthode numérique. . . . .	52
4.1.1	Propagateur cinétique. . . . .	57
4.1.2	Propagateur potentiel. . . . .	58
4.2	Analyse de l'erreur: caractère déterministe de l'algorithme. . . . .	59
4.2.1	Minimisation des erreurs de propagation. . . . .	59
4.2.2	Représentation du système sur une grille. . . . .	60

4.2.3	Erreurs d'arrondi ou de troncation. . . . .	62
4.3	Exactitude des résultats. . . . .	64
4.4	Notes sur le calcul de la fonction d'onde initiale. . . . .	65
4.5	Représentation du laser: enveloppe du pulse. . . . .	67
4.6	Énergie cinétique des produits de dissociation. . . . .	69
4.7	Rotation et alignement des molécules en champ laser. . . . .	70
<b>5</b>	<b>Présentation des résultats.</b>	<b>72</b>
5.1	Laser CO <sub>2</sub> , 10,3 $\mu$ m. . . . .	73
5.1.1	Calculs exacts. . . . .	73
5.1.2	Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques. . . . .	80
5.1.3	Calculs avec l'état X <sup>2</sup> $\Pi$ seul, sans moment de transition électronique. . . . .	82
5.2	Laser infra-rouge, 20,6 $\mu$ m. . . . .	85
5.2.1	Calculs exacts. . . . .	86
5.2.2	Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques. . . . .	88

5.2.3	Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moments de transition électronique.	90
5.3	Laser $CO_2$ doublé, $5,15\ \mu m$ .	92
5.3.1	Calculs exacts.	93
5.3.2	Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques.	96
5.3.3	Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moments de transition électronique.	98
5.4	Laser Nd:YAG, $1,064\ \mu m$ .	99
5.4.1	Calculs exacts.	100
5.4.2	Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques.	102
5.4.3	Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moments de transition électronique.	104
5.5	Résumé de l'analyse des résultats.	105
<b>6</b>	<b>Comparaison avec les méthodes classiques et semiclassiques.</b>	<b>110</b>
6.1	Modèle de suppression de barrière.	110
6.2	Modèle de suppression de barrière modifié.	114
	<b>CONCLUSION</b>	<b>124</b>

<b>ANNEXE 1</b>	<b>126</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>128</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>155</b>

## LISTE DES FIGURES

1	Potentiels analytiques et <i>ab initio</i> des états $X^2\Pi$ et $(2)^2\Pi$ de $HCl^+$ . . . .	20
2	Graphiques de $r_0(k)$ et $D(k)$ . . . . .	23
3	Potentiels habillés des états $X^2\Pi$ et $(2)^2\Pi$ de $HCl^+$ . . . . .	26
4	Configurations électroniques des états $X^2\Pi$ , $(2)^2\Pi$ et $(3)^2\Pi$ de l'ion moléculaire $HCl^+$ . . . . .	37
5	Schéma: Électron localisé sur l'atome d'hydrogène. . . . .	40
6	Schéma: Électron localisé sur l'atome de chlore. . . . .	41
7	Schéma de l'ion $HCl^+$ . . . . .	44
8	Comparaison des dipôles permanents de l'état $X^2\Pi$ . . . . .	50
9	Courbes de potentiel des trois états $^2\Pi$ de plus basse énergie de l'ion moléculaire $HCl^+$ . . . . .	74
10	Probabilité de dissociation totale de $HCl^+$ à $10,3 \mu m$ , pour un calcul exact.	76
11	Moments de transition de l'état $X^2\Pi$ aux deux états excités de plus basse énergie de l'ion moléculaire $HCl^+$ . . . . .	78

12	Moments dipolaires permanents des trois états $^2\Pi$ de plus basse énergie de l'ion moléculaire $\text{HCl}^+$ . . . . .	79
13	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $10,3 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents, <i>i.e.</i> purement électronique. . . . .	80
14	Probabilité de dissociation de l'état $\text{X}^2\Pi$ à $10,3 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de $-1/36 \cdot e\vec{r}$ à grandes distances. . . . .	84
15	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $20,6 \mu\text{m}$ , pour un calcul exact. . . . .	86
16	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $20,6 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents, <i>i.e.</i> purement électronique. . . . .	89
17	Probabilité de dissociation de l'état $\text{X}^2\Pi$ à $20,6 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de $-1/36 \cdot e\vec{r}$ à grandes distances. . . . .	92
18	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $5,15 \mu\text{m}$ , pour un calcul exact. . . . .	94
19	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $5,15 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents. . . . .	97
20	Probabilité de dissociation de l'état $\text{X}^2\Pi$ à $5,15 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de $-1/36 \cdot e\vec{r}$ à grandes distances. . . . .	99
21	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $1,064 \mu\text{m}$ , pour un calcul exact. . . . .	101
22	Probabilité de dissociation totale de $\text{HCl}^+$ à $1,064 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents. . . . .	104



23	Probabilités de dissociation totales des calculs exacts à a) 1,064 $\mu\text{m}$ , b) 5,15 $\mu\text{m}$ , c) 10,3 $\mu\text{m}$ et d) 20,6 $\mu\text{m}$ . . . . .	108
24	Probabilités de dissociation totales des calculs électroniques, <i>i.e.</i> sans moments dipolaires permanents à a) 1,064 $\mu\text{m}$ , b) 5,15 $\mu\text{m}$ , c) 10,3 $\mu\text{m}$ et d) 20,6 $\mu\text{m}$ . . . . .	109
25	Probabilités de dissociation de l'état $X^2\Pi$ des calculs sans moments de transition électroniques à a) 5,15 $\mu\text{m}$ , b) 10,3 $\mu\text{m}$ et c) 20,6 $\mu\text{m}$ . . . . .	109
26	Potentiel coulombien modifié par le champ. . . . .	112
27	Potentiel habillé de l'état $X^2\Pi$ (couplages exacts, trois niveaux). . . . .	113
28	Potentiel habillé de l'état $X^2\Pi$ : comparaison de deux et trois niveaux. . .	115
29	Dissociation d'une trajectoire de $\text{HCl}^+$ . . . . .	117
30	Énergie cinétique des fragments de l'état $X^2\Pi$ pour une simulation de 1099 fs avec un pulse carré. . . . .	118
31	Énergie cinétique des fragments de l'état $X^2\Pi$ pour une simulation de 1099 fs avec un pulse $\sin(\tau)^2$ . . . . .	119
32	Évolution temporelle du processus de dissociation de $\text{HCl}^+$ pour a) un pulse carré et b) un pulse $\sin(\tau)^2$ . L'intensité de la radiation est de $5,609 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et la durée du pulse est de 1099 fs. La probabilité décroît en a), car une partie de la fonction d'onde est absorbée à l'extrémité de la grille. . . . .	120

33	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	129
34	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	130
35	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	131
36	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $4,0 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	132
37	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $4,0 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	133
38	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $4,0 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	134
39	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul sans moments de transition électroniques à une longueur d'onde de $10,3 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{15} W/cm^2$ . . . . .	135

40	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $20,6 \mu m$ et une intensité de $1,8 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	136
41	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $20,6 \mu m$ et une intensité de $1,8 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	137
42	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $20,6 \mu m$ et une intensité de $1,8 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	138
43	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $20,6 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	139
44	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $20,6 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	140
45	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $20,6 \mu m$ et une intensité de $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	141
46	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $5,15 \mu m$ et une intensité de $1,2 \times 10^{14} W/cm^2$ . . . . .	142

47	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $5,15 \mu\text{m}$ et une intensité de $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	143
48	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $5,15 \mu\text{m}$ et une intensité de $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	144
49	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $5,15 \mu\text{m}$ et une intensité de $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	145
50	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $5,15 \mu\text{m}$ et une intensité de $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	146
51	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $5,15 \mu\text{m}$ et une intensité de $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	147
52	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul sans moments de transition électroniques à une longueur d'onde de $5,15 \mu\text{m}$ et une intensité de $2,4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	148
53	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ et une intensité de $7,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	149

54	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ et une intensité de $7,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	150
55	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ et une intensité de $7,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	151
56	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $X^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ et une intensité de $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	152
57	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(2)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ et une intensité de $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	153
58	Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état $(3)^2\Pi$ de $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de $1,064 \mu\text{m}$ et une intensité de $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	154

## LISTE DES TABLEAUX

1	Valeurs du paramètre $k$ . . . . .	14
2	Produits de dissociation de $\text{HCl}^+$ . . . . .	36
3	Caractéristiques de $\text{HCl}^+$ et de diverses radiations . . . . .	73
4	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $10,3 \mu\text{m}$ , calcul exact. . . . .	77
5	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $10,3 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents. . . . .	82
6	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $10,3 \mu\text{m}$ , calcul sans moments de transitions. . . . .	85
7	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $20,6 \mu\text{m}$ , calcul exact. . . . .	87
8	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $20,6 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents. . . . .	90
9	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $20,6 \mu\text{m}$ , calcul sans moments de transition. . . . .	93
10	Énergie des premiers états propres de $\text{HCl}^+$ . . . . .	93
11	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $5,15 \mu\text{m}$ , calcul exact. . . . .	95
12	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $5,15 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents. . . . .	96
13	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $5,15 \mu\text{m}$ , calcul sans moments de transition. . . . .	99

14	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $1,064 \mu\text{m}$ , calcul exact. . . . .	101
15	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $1,064 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents. . . . .	103
16	Dissociation de $\text{HCl}^+$ à $1,064 \mu\text{m}$ , calcul sans moments de transition. . .	105
17	Comparaison de seuils de dissociation pour les diverses radiations et les divers types de calcul. . . . .	106

## INTRODUCTION

Les récents progrès technologiques de la physique des lasers ont permis aux chimistes de réaliser des expériences de plus en plus complexes visant à étudier le comportement des molécules dans des conditions extrêmes. La chimie en champ laser intense s'est vue progresser à un point tel que bien des résultats expérimentaux n'ont pu être expliqués qu'à l'aide de simulations numériques classiques ou quantiques.

D'un point de vue plus fondamental, l'effet des différents dipôles des molécules diatomiques sur leur interaction avec les champs électromagnétiques est connu depuis fort longtemps, d'un point de vue théorique [1], mais il n'existe que très peu de travaux de simulations qui en ont fait une étude approfondie. Le professeur William J. Meath de University of Western Ontario étudie depuis plusieurs années les transferts de population dans des systèmes à multiples niveaux [2], sans toutefois considérer de dépendances radiales: ces simulations ignorent complètement les processus de dissociation.

Le cas de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  illustre bien ces deux problèmes. Une expérience réalisée par l'équipe du docteur Paul B. Corkum du Conseil National de Recherche du Canada au sujet de la photodissociation de  $\text{HCl}^+$  [3] par champs lasers intenses (intensité de l'ordre de  $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) s'est avérée (partiellement) infructueuse, étant donné l'impossibilité d'élucider le processus de dissociation à partir des résultats spectroscopiques. Il devenait donc nécessaire d'étudier les effets des différents dipôles de  $\text{HCl}^+$  pour modéliser la dynamique de photodissociation.

Dans la but de comparer une étude quantique dépendante du temps de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  à des modèles indépendants du temps, il sera utile de représenter l'interaction laser-molécule dans un référentiel indépendant du temps. Ainsi, il sera démontré qu'une



équation analytique peut représenter l'effet du champ laser sur le potentiel et mener, par solution de l'équation de Schrödinger, aux énergies propres du système [4, 5, 6, 7]. Le premier chapitre du travail présentera les bases théoriques nécessaires à l'élaboration du modèle qui sera présenté au chapitre 2.

La disponibilité grandissante d'ordinateurs puissants et rapides permet aux chimistes théoriciens de simuler des phénomènes de plus en plus complexes dans des temps raisonnables. Ainsi, les simulations numériques quantiques permettent, grâce aux propriétés de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, de suivre pas-à-pas l'évolution du système molécule-champ, tout en ayant la possibilité de négliger successivement certains termes du hamiltonien (les dipôles diagonaux et non diagonaux) de façon à en étudier les effets particuliers. Le chapitre 3 portera sur la définition d'une expression analytique pour représenter les moments dipolaires permanents (les dipôles diagonaux). Le chapitre 4 présentera la méthode de propagation du système laser-molécule ainsi que certains détails d'ordre technique. L'analyse des résultats suivra, au chapitre 5 et sera complétée, au chapitre 6, par une comparaison des résultats du modèle quantique avec ceux obtenus de simulations classiques.

## Première partie

“Quantum mechanics, that mysterious, confusing discipline, which none of us really understands but which we know how to use.”

Murray Gell-Mann [8]

# CHAPITRE 1

## Les jauges.

“The things we are immediately aware of are the relations of these nearly invariants to a certain frame of reference, usually one chosen so as to introduce special simplifying features which are unimportant from the point of view of general theory. (...) but it makes things less easy for the learner of physics.”

Paul Adrien Maurice Dirac [9]

Suivant l'idée de Dirac, dans le but de simplifier la formulation de certains problèmes spécifiques, deux jauges seront dérivées à partir de la jauge coulombienne: la transformation de Göppert-Mayer [10], sous approximation dipolaire, permettra de générer l'interaction dipolaire [11, 12] caractéristique à la jauge du champ électrique (plus communément appelée jauge  $\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ ) et, de la transformation de Bloch-Nordsieck, nous obtiendrons la représentation du même nom, aussi appelée représentation de Henneberger-Kramers [13] ou représentation de translation de l'espace.

### 1.1 Formalisme et jauge coulombienne.

Les équations de Maxwell démontrent qu'il est possible de dériver l'électrodynamique classique [14] d'une manière consistante à partir d'un potentiel vectoriel  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ <sup>1</sup>,

$$\vec{A}(t) = A_0 \hat{e} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) \quad (1.1)$$

---

<sup>1</sup>Par la suite, représenté  $\vec{A}(t)$

avec  $\hat{e}$  le vecteur unitaire de polarisation,  $\vec{k}$  le vecteur de propagation,  $\vec{r}$  la coordonnée de la particule (ou pseudo-particule),  $\omega$  la fréquence angulaire du champ électromagnétique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée,  $t$  le temps et  $\phi$  une phase arbitraire. Le champ électrique, qu'on note  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ <sup>2</sup>, est défini comme la variable d'impulsion conjuguée au potentiel vectoriel: il a comme définition

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(t) = \frac{\omega}{c} A_0 \hat{e} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi). \quad (1.2)$$

En conséquence de la non-existence de charges magnétiques (en mécanique classique), on obtient des équations de Maxwell que le champ magnétique satisfait  $\vec{B}(t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(t)$ , d'où

$$\vec{B}(t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(t) = -A_0 [\vec{k} \times \vec{\mathcal{E}}(t)] \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) \quad (1.3)$$

On notera que  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  et  $\vec{B}(t)$  ont la même phase,  $\phi$ , mais sont mutuellement orthogonaux.

Classiquement, une particule de charge  $e$  et de vitesse  $|\vec{v}| \ll c$  (vitesse de la lumière) interagissant avec un champ électromagnétique perçoit une force  $\vec{F}(t)$  donnée par l'équation de Newton-Lorentz [15]

$$\vec{F}(t) = e \left[ \vec{\mathcal{E}}(t) + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B}(t) \right]. \quad (1.4)$$

Des principes fondamentaux de la mécanique classique, il est démontré que les équations de mouvement des variables de position ( $\vec{r}$ ) et d'impulsion ( $\vec{p}$ ) sont données par les équations d'Hamilton [15]

$$\begin{aligned} \dot{\vec{p}} &= -\frac{d}{d\vec{r}} H \\ \dot{\vec{r}} &= \frac{d}{d\vec{p}} H \end{aligned} \quad (1.5)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système. En suivant la démonstration de la section 5.3.2 de Schatz et Ratner [16], on peut prouver que l'action de la force  $\vec{F}(t)$  exercée sur

---

<sup>2</sup>Par la suite, représenté  $\vec{\mathcal{E}}(t)$

une particule est correctement représentée lorsque l'hamiltonien (classique) de la jauge coulombienne,

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right]^2 \quad (1.6)$$

est substitué dans les équations de Hamilton (1.5). On remarque, à l'équation 1.6, que le potentiel vectoriel n'est pas un potentiel au sens classique du terme, mais bien un champ vectoriel qui modifie l'impulsion mécanique ( $\vec{p} = m\vec{v}$ ) de la particule.

La théorie du champ quantique de l'électrodynamique suggère que  $\vec{A}(t)$  et  $\vec{E}(t)$  deviennent les opérateurs  $\hat{A}(t)$  et  $\hat{E}(t)$  qui sont reliés par les relations de commutation quantique des variables conjuguées

$$[\hat{A}(t)/c, \hat{E}(t)] = i\hbar, \quad (1.7)$$

ce qui implique la quantification du champ radiatif et amène le concept de photons, soit le nombre d'excitations élémentaires du champ électromagnétique. Dans les cas qui nous concernent, à des intensités légèrement plus faibles ou du même ordre de grandeur que l'unité atomique d'intensité ( $I_0$ ) qui est de  $3,52 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ , l'utilisation des hamiltoniens semiclassiques est privilégiée. Étant donné le très grand nombre de photons impliqués, on peut admettre que le champ laser est un milieu continu et on utilise les valeurs vectorielles du champ  $\vec{E}(t)$  et du potentiel vectoriel  $\vec{A}(t)$ , plutôt que les opérateurs correspondants. Le calcul du nombre de photons par unité de volume d'un champ laser d'intensité  $I_0$  est présenté à l'annexe 1. Il démontre que le nombre de photon varie linéairement avec l'intensité et que même à des intensités aussi faibles que  $1,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  l'approximation semiclassique reste valide, avec une densité de photons de l'ordre de  $10^{22}$  par  $\text{cm}^3$ .

Pour modéliser une particule de masse  $m$  et de charge  $e$  dans un potentiel, on utilise l'équation de Schrödinger dépendante du temps (dans le formalisme de Hamilton)

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\dot{\Psi}(\vec{r}, t) \quad (1.8)$$

dans laquelle on substitue l'hamiltonien de la jauge coulombienne pour une molécule couplée à un champ électromagnétique. Pour simplifier la démonstration, un potentiel de Morse arbitraire, représenté par  $V_M(\vec{r})$  [17], est ici utilisé.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \left\{ \frac{1}{2m} \left[ \hat{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right]^2 + V_M(\vec{r}) \right\} \\ &= \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A}(t) \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) + V_M(\vec{r}) \right]\end{aligned}\quad (1.9)$$

## 1.2 Les transformations de jauge

Le principe général des transformations de jauge est d'appliquer un opérateur unitaire  $\hat{T}$  sur le système  $|\varphi(t)\rangle$  de façon à changer l'interprétation physique de son opérateur propre  $\hat{O}(t)$  et le rendre plus simple:

$$|\varphi'(t)\rangle = \hat{T}|\varphi(t)\rangle \quad (1.10)$$

$$\hat{O}'(t) = \hat{T}\hat{O}(t)\hat{T}^\dagger \quad (1.11)$$

tout en conservant les valeurs moyennes (les observables)

$$\langle \varphi(t) | \hat{O} | \varphi(t) \rangle = \langle \varphi'(t) | \hat{O}'(t) | \varphi'(t) \rangle \quad (1.12)$$

puisque  $\hat{T}^\dagger \hat{T} = 1$  (l'opérateur de transformation est unitaire).

Dans les deux prochaines sections, les transformations de jauge suivantes seront présentées:

- La représentation de Bloch-Nordsieck<sup>3</sup> [4, 18, 19]

$$\hat{H}_{\text{BN}} = \hat{T} \hat{H}_{\text{Coulomb}} \hat{T}^\dagger \quad (1.13)$$

---

<sup>3</sup>Par la suite, appelée représentation BN

où  $\hat{T}$  est défini de façon à rendre la description de l'interaction champ-particule dépendante d'un paramètre de déplacement de la particule  $\delta(t)$  respectant les équations de mouvement classique d'un corps dans un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}(t)$ .

- La jauge du champ électrique [11]

$$\hat{H}_{\text{CE}} = \hat{T} \hat{H}_{\text{Coulomb}} \hat{T}^\dagger \quad (1.14)$$

où  $\hat{T}$  est tel qu'il rend l'hamiltonien exclusivement dépendant d'un paramètre mesurable expérimentalement: le potentiel scalaire dipôle-champ électrique  $\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$ .

Un dernier point sur lequel l'attention du lecteur devrait être attirée est la différence fondamentale entre une jauge et une représentation. Une transformation de jauge se doit d'être issue d'un opérateur unitaire exclusivement fonction scalaire des coordonnées généralisées de la particule  $\vec{r}$  et du champ  $\vec{A}(t)$  (*i.e.* il doit commuter avec  $\vec{r}$  et  $\vec{A}(t)$ ). Quant à la représentation, elle peut être issue de n'importe quelle transformation, tant et aussi longtemps qu'elle conserve l'unitarité de l'hamiltonien. On remarque que selon cette définition la transformation de Bloch-Nordsieck, consistant en un opérateur ayant la forme  $\hat{T} = e^{f(\hat{p})}$ , implique que la représentation BN n'est pas une jauge puisque  $[\hat{x}, \hat{p}] \neq 0$ .

### 1.2.1 Représentation de Bloch-Nordsieck.

Dans le but de simplifier l'hamiltonien, on pose la substitution suivante,

$$\Psi(r, t) = e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(r, t) \quad (1.15)$$

qui est une transformation unitaire dépendante du temps et de l'impulsion qui consiste en une reformulation du problème dans un système de référence accéléré [13], selon

$$\delta(t) = \int_{t'} \frac{-e}{mc} \vec{A}(t') dt' = \frac{-eA_0}{mc\omega} \sin \omega t. \quad (1.16)$$

On substitue dans l'équation (1.8), en utilisant l'équation (1.9)

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A}(t) \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) + V_M \right] e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(\vec{r}, t) \\ & = i\hbar(i\dot{\delta}(t)\frac{\hat{p}}{\hbar} e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar}) \phi(\vec{r}, t) + e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \dot{\phi}(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (1.17)$$

On peut aisément se départir du terme  $\dot{\delta}(t)$  en effectuant la dérivée de  $\delta(t)$ , ce qui génère un terme en  $\vec{A}(t)$

$$\dot{\delta}(t) = \frac{-eA_0}{mc\omega} \omega \cos \omega t = \frac{-e}{mc} \vec{A}(t). \quad (1.18)$$

On distribue le facteur exponentiel  $e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar}$  dans l'hamiltonien et on multiplie les deux côtés par le complexe conjugué  $e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar}$

$$\begin{aligned} & \left[ e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(\vec{r}, t) + e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A}(t) \cdot \vec{\nabla} e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(\vec{r}, t) \right. \\ & \left. + e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(\vec{r}, t) + e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} V_M(\vec{r}) e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(\vec{r}, t) \right] \\ & = i\hbar \left( e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \frac{-ie}{mc} \vec{A}(t) \cdot \frac{\hat{p}}{\hbar} e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \phi(\vec{r}, t) + e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \dot{\phi}(\vec{r}, t) \right) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Comme  $\hat{p}$  commute avec  $\vec{\nabla}$  et qu'on a le terme  $\frac{ie\hbar}{mc} \vec{A}(t) \vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t)$  des deux côtés, on obtient l'équation simplifiée suivante

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) + e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} V_M(\vec{r}) e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} \right] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \dot{\phi}(\vec{r}, t), \quad (1.20)$$

en sachant que <sup>4</sup>

$$e^{-i\delta(t)\hat{p}/\hbar} V_M(\vec{r}) e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar} = V_M(\vec{r} - \delta(t)). \quad (1.21)$$

on obtient l'expression suivante

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) + V_M(\vec{r} - \delta(t)) \right] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \dot{\phi}(\vec{r}, t). \quad (1.22)$$

La représentation BN permet d'obtenir une relation analytiquement simple pour représenter un potentiel de Morse immergé dans un champ électromagnétique [4, 6, 7]. Le

<sup>4</sup>La preuve de cette relation, le *Translation Principle of Heaviside*, peut être faite par le développement en série de Taylor des termes exponentiels [20].



terme  $V_m(\vec{r} - \delta(t))$  correspond bel et bien à une translation du potentiel dans l'espace, d'un facteur  $\delta(t)$ . Par ce résultat, il devient donc évident que l'opérateur  $e^{i\delta(t)\hat{p}/\hbar}$ , appliqué au départ sur la fonction d'onde (équation 1.15), correspond à une reformulation dans un système de référence qui suit la trajectoire classique (le terme  $\delta(t)$ ) d'un oscillateur forcé par le champ (d'où le fait qu'il soit *accélééré*). L'hamiltonien de la représentation BN permet de visualiser l'effet du champ électromagnétique sur les énergies propres du système puisque son utilisation mène à une formulation indépendante du temps d'un potentiel dépendant du temps [4, 21]. Malgré que la représentation BN rende beaucoup plus aisé le traitement analytique des problèmes quantiques, il est clair qu'un hamiltonien dépendant de paramètres *mesurables* pourrait être utile pour les cas de simulations d'expériences. La jauge du champ électrique répond à cette nécessité.

### 1.2.2 Jauge du champ électrique.

Comme dans le cas de la représentation BN, où un opérateur unitaire a permis de se débarrasser de certains termes dépendants du potentiel vectoriel, on utilisera ici une transformation qui permettra de réduire l'hamiltonien initial en une fonction de paramètres mesurables, soit  $\vec{r}$  et  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  [22], plutôt que du potentiel vectoriel  $\vec{A}(t)$ <sup>5</sup>. La forme de l'hamiltonien (équation 1.6) suggère d'effectuer une translation de l'opérateur d'impulsion  $\hat{p}$  de façon à éliminer le potentiel vectoriel (le terme en  $\frac{e}{c}\vec{A}(t)$ ) [23]. La transformation à effectuer est, dans le même ordre d'idée que pour la transformation de Bloch-Nordsieck,

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{ie\vec{A}(t)\cdot\vec{r}/\hbar c} \phi(\vec{r}, t) \quad (1.23)$$

---

<sup>5</sup>Il est bon de rappeler que le potentiel vectoriel est une abstraction (non-mesurable) qui permet de définir (classiquement) un potentiel magnétique d'une manière analogue à la définition du potentiel électrique.

Après avoir substitué dans 1.8 (par l'équation 1.9), on obtient

$$e^{ie\vec{A}(t)\cdot\vec{r}/\hbar c} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \vec{\nabla}^2 + 2i\frac{e}{\hbar c} \vec{A}(t) \vec{\nabla} - \frac{e^2}{\hbar^2 c^2} \right] + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{A}(t) \left[ \vec{\nabla} + \frac{ie}{\hbar c} \vec{A}(t) \right] + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) + V_M(\vec{r}) \right\} \phi(\vec{r}, t) = e^{ie\vec{A}(t)\cdot\vec{r}/\hbar c} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(t) \right] \phi(\vec{r}, t). \quad (1.24)$$

En multipliant les deux côtés par  $e^{-ie\vec{A}(t)\cdot\vec{r}/\hbar c}$ , le complexe conjugué de l'opérateur de transformation et en simplifiant les termes, on obtient

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_M(r) \right] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}, t) - \frac{e}{c} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(t) \phi(\vec{r}, t). \quad (1.25)$$

Par substitution de l'équation 1.2 et le fait que le dipôle électrique est défini comme  $e \cdot \vec{r} = \vec{d}$ , l'hamiltonien de la jauge du champ électrique est facilement obtenu et l'équation de Schrödinger devient

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) + V_M(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \dot{\phi}(\vec{r}, t). \quad (1.26)$$

qu'on peut aussi écrire comme

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} - \vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) + V_M(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \dot{\phi}(\vec{r}, t). \quad (1.27)$$

On remarque que l'impulsion de la particule, qui était définie dans la jauge coulombienne comme  $\hat{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(t)$ , correspond maintenant exactement à l'impulsion mécanique  $\hat{p} = m\dot{\vec{r}}$ . Les deux termes d'interaction avec le champ,  $e\vec{A}(t)\vec{p}/mc$  et  $e^2\vec{A}^2(t)/2mc^2$  sont maintenant représentés par l'interaction dipolaire  $\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$ , ce qui assure que seules des variables mesurables sont nécessaires pour décrire le système.

## CHAPITRE 2

### Étude analytique de l'ion moléculaire $\text{HCl}^+$ .

L'équation de Schrödinger sera résolue pour l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  dans la représentation BN [4, 5] en suivant la méthode de Lima et Miranda [6, 7]. Une expression pour le potentiel effectif sera obtenue ainsi que les énergies propres et fonctions propres (états stationnaires) de  $\text{HCl}^+$  dans un champ laser.

#### 2.1 Introduction.

Au chapitre précédent, il a été démontré qu'il était possible de transformer l'hamiltonien de la jauge coulombienne en une forme plus compacte en projetant le système dans un référentiel accéléré

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(t) + V_M(\vec{r} - \delta(t)) \right] \phi(\vec{r}, t) = i\hbar \dot{\phi}(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Avec cet hamiltonien, il est possible de solutionner l'équation de Schrödinger indépendante du temps et d'obtenir des formes analytiques simples pour les fonctions propres et les énergies propres du système immergé dans un champ laser. Ces valeurs d'énergie serviront, dans le cadre d'un projet de recherche subséquent et distinct de celui-ci, à comparer d'une façon plus formelle des résultats obtenus de simulations semiclassiques [3, 24] où les fondements de la théorie de l'ionisation atomique par effet tunnel [25] ont été généralisés à la dissociation des molécules.

## 2.2 Transformation des potentiels analytiques.

### 2.2.1 État fondamental $X^2\Pi$ : potentiel de Morse.

Selon Morse [17], la courbe de potentiel d'une molécule diatomique (en une seule dimension, le vecteur de coordonnée  $\vec{r}$  devient la variable  $r$ ) dans un état lié peut être représentée par la fonction  $V_M(r) = D(1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^2$  <sup>1</sup> où  $D$  est l'énergie de dissociation,  $\alpha$  est un paramètre de "rigidité" de la liaison et  $r_e$  est la distance internucléaire d'équilibre. Dans la représentation BN, où le système de référence suit exactement la trajectoire classique de la particule dans le champ (*i.e.* les coordonnées sont translatées de  $\vec{r}$  à  $\vec{r} + \delta(t)$ ), la forme à utiliser devient

$$V(r - \delta(t)) = D(1 - e^{-\alpha(r - \delta(t) - r_e)})^2 \quad (2.2)$$

ou, plus explicitement,

$$V(r - \delta(t)) = D(1 - 2e^{-\alpha(r-r_e)}e^{\alpha\delta(t)} + e^{-2\alpha(r-r_e)}e^{2\alpha\delta(t)}). \quad (2.3)$$

Pour procéder à certaines simplifications, posons

$$k = \frac{\alpha e A_0}{mc\omega} \quad (2.4)$$

en se rappelant que (équation 1.16)

$$\delta(t) = \frac{-eA_0}{mc\omega} \sin \omega t.$$

Diverses valeurs de  $k$  ont été calculées pour quatre longueurs d'ondes (1,064, 5,15, 10,3 et 20,6  $\mu\text{m}$ ) et des intensités de radiation allant de  $8,0 \times 10^{13}$  à  $8,0 \times 10^{15}$   $\text{W}/\text{cm}^2$ . Elles sont données au tableau 1.

---

<sup>1</sup> Représenté par la suite  $V(r)$

Tableau 1: Valeurs du paramètre  $k$ , calculées avec l'équation (2.4) pour une masse de 0,980 a.m.u et  $\alpha = 1,00$ . Les résultats sont exprimés à trois chiffres significatifs.

Intensité du laser $\text{W}/\text{cm}^2$	$\lambda = 20,6 \mu\text{m}$	$\lambda = 10,3 \mu\text{m}$	$\lambda = 5,15 \mu\text{m}$	$\lambda = 1,064 \mu\text{m}$
$8 \times 10^{13}$	5,40	1,35	0,338	0,0144
$9 \times 10^{13}$	5,73	1,43	0,358	0,0153
$1 \times 10^{14}$	6,04	1,51	0,378	0,0161
$2 \times 10^{14}$	8,54	2,14	0,534	0,0228
$3 \times 10^{14}$	10,5	2,62	0,654	0,0279
$4 \times 10^{14}$	12,1	3,02	0,755	0,0322
$5 \times 10^{14}$	13,5	3,38	0,844	0,0360
$6 \times 10^{14}$	14,8	3,70	0,924	0,0395
$7 \times 10^{14}$	16,0	4,00	1,00	0,0426
$8 \times 10^{14}$	17,1	4,27	1,07	0,0456
$9 \times 10^{14}$	18,1	4,53	1,13	0,0484
$1 \times 10^{15}$	19,1	4,78	1,19	0,0510
$2 \times 10^{15}$	27,0	6,75	1,69	0,0721
$3 \times 10^{15}$	33,1	8,27	2,07	0,0883
$4 \times 10^{15}$	38,2	9,55	2,39	0,102
$5 \times 10^{15}$	42,7	10 7	2,67	0,114
$6 \times 10^{15}$	46,8	11,7	2,92	0,125
$7 \times 10^{15}$	50,5	12,6	3,16	0,135
$8 \times 10^{15}$	54,0	13,5	3,38	0,144

Le terme  $\frac{eA_0}{mc\omega}$  (aussi noté  $\alpha_0$ , le rayon pondéromotif) représente le déplacement maximal par rapport à sa position d'équilibre, d'une charge unitaire  $e$  et de masse  $m$  immergée dans un champ électrique de grandeur  $\mathcal{E}_0$  et de fréquence  $\omega$ , étant donné la relation [26]

$$\frac{eA_0}{mc\omega} = \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega^2}. \quad (2.5)$$

Ce rayon est issu de l'équation de mouvement d'une charge dans un champ électromagnétique  $\vec{F}(t) = q\vec{\mathcal{E}}(t)$  [14]

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{r}(t) = \frac{e\mathcal{E}_0}{m} \cos \omega t \quad (2.6)$$

sachant que  $\vec{F} = m\vec{a}$  et qu'on a posé  $q = e$ . En intégrant deux fois, on obtient

$$\vec{r}(t) = \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega^2} \cos \omega t \quad (2.7)$$

qui montre clairement que la distance maximale (quand  $\cos \omega t = \pm 1$ ) par rapport à la position d'équilibre est donnée par l'équation  $\alpha_0 = \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega^2} = \frac{eA_0}{mc\omega}$ .

La variable  $k$  définie à l'équation 2.4 est un paramètre sans dimension qui représente l'action du champ laser sur le potentiel moléculaire. Elle est définie comme le rapport du rayon pondéromotif de la particule sur la longueur caractéristique du potentiel de Morse. La longueur caractéristique d'un potentiel de Morse est l'inverse du facteur d'échelle du terme exponentiel. Ici, ce facteur est noté  $\alpha$  et est donné en unités de (longueur)<sup>-1</sup>. L'inverse de ce facteur est donc dimensionné en unité de longueur et permet de caractériser la mobilité <sup>2</sup> d'une particule dans le potentiel: plus la longueur caractéristique est grande, plus le potentiel est étendu et plus la coordonnée de la particule peut s'éloigner du point d'équilibre, pour une énergie donnée (tant et aussi longtemps qu'elle est inférieure à l'énergie de dissociation, sinon la particule est libre). Une grande valeur de  $k$  indique que la particule est forcée par le champ de telle façon que l'amplitude

---

<sup>2</sup>Par "mouvement", on considère que le centre de masse est une pseudo-particule qui se déplace autour de l'origine des coordonnées.

de ses déplacements est supérieure à celle normalement “permise” par la longueur caractéristique du potentiel. La particule n’est donc plus uniquement restreinte par le potentiel et il en résulte un *potentiel effectif* différent.<sup>3</sup> Les valeurs présentées au tableau 1 montrent bien ce qui a été dit.

La relation suivante permet donc de calculer les modifications du potentiel de Morse induites par le champ.

$$V(r - \delta(t)) = D(1 - 2e^{-\alpha(r-r_e)}e^{-k \sin \omega t} + e^{-2\alpha(r-r_e)}e^{-2k \sin \omega t}) \quad (2.8)$$

Cette nouvelle formulation met l’emphase sur le fait que la particule suit une trajectoire oscillante (le terme “ $\sin \omega t$ ”) induite par le champ électromagnétique et que l’hamiltonien, aussi, suit cette trajectoire: les potentiels sont dépendants du terme  $\delta(t)$ .

On peut réécrire le terme exponentiel  $e^{-k \sin \omega t}$  en substituant  $\theta$  pour  $\frac{\pi}{2} - \omega t$  (de façon à pouvoir transformer  $\sin \omega t$  en  $\cos \theta$ ) et en utilisant  $u = ik$  ( $i$  ayant sa définition habituelle:  $i = \sqrt{-1}$ )

$$e^{-k \sin \omega t} = e^{iu \cos \theta}. \quad (2.9)$$

En utilisant l’expansion [27]

$$e^{iu \cos \theta} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} i^\nu \mathcal{J}_\nu(u) e^{i\nu\theta}, \quad (2.10)$$

et la définition d’une fonction de Bessel d’argument imaginaire  $\mathcal{I}_\nu(k) = (-i)^\nu \mathcal{J}_\nu(ik)$  (sachant que  $\mathcal{J}_\nu$  est une fonction de Bessel d’argument réel), on obtient

$$\begin{aligned} e^{-k \sin \omega t} &= \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (-1)^\nu \mathcal{J}_\nu(ik) e^{-i\nu\omega t} \\ &= \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (-i)^\nu \mathcal{I}_\nu(k) e^{-i\nu\omega t} \end{aligned} \quad (2.11)$$

---

<sup>3</sup>Quand  $k = 1$ , l’effet du champ est du même ordre de grandeur que celui du potentiel, ce qui n’est pas négligeable (voir figure 3).

qui permet d'écrire le potentiel comme une fonction d'une série infinie de fonctions de Bessel. Après substitution, le potentiel de Morse dépendant du champ s'écrit

$$V(r - \delta(t)) = D \left[ 1 - 2 \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (-i)^\nu \mathcal{I}_\nu(k) e^{-i\nu\omega t} e^{-\alpha(r-r_e)} + \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} (-i)^\nu \mathcal{I}_\nu(2k) e^{-i\nu\omega t} e^{-2\alpha(r-r_e)} \right]. \quad (2.12)$$

Comme un hamiltonien exprimé en fonction de séries infinies est difficilement manipulable, il est nécessaire maintenant de procéder à une approximation où les séries seront tronquées à un terme dominant. Il faut noter que la troncation s'effectue symétriquement vers  $\infty$  et  $-\infty$ , puisque les séries sont définies comme  $\sum_{-\infty}^{\infty}$ . Il existe deux critères qui permettent d'approximer le potentiel de Morse par le terme en  $\nu = 0$ : la fréquence de la radiation et son intensité.

- 1- L'approximation de phase aléatoire: dans le cas où  $\omega t \gg 1$ , les termes en  $\nu \neq 0$  (*i.e.*  $\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$ ) oscillent très rapidement dans le plan complexe et leur somme devient négligeable. Le terme dominant est  $\nu = 0$ .
- 2- Dans le cas où  $\sum_{\nu=\pm 1}^{\pm\infty} \mathcal{I}_\nu(k)$  est négligeable par rapport à  $\mathcal{I}_0(k)$  (*i.e.*  $\frac{\sum \mathcal{I}_\nu(k)}{\mathcal{I}_0(k)} \leq 0,1$ ) et ce, peu importe la fréquence de la radiation <sup>4</sup>.

Si une des deux conditions est respectée, le potentiel habillé par le champ  $V(r - \delta(t))$  peut être écrit

$$V(r - \delta(t)) \approx V_0(r - \delta(t)) = D \left[ 1 - 2\mathcal{I}_0(k) e^{-\alpha(r-r_e)} + \mathcal{I}_0(2k) e^{-2\alpha(r-r_e)} \right]. \quad (2.13)$$

Il est important de noter que l'équation 2.13 n'est pas dépendante du temps: elle est fonction d'un potentiel *effectif* qui est issu du fait que la particule oscille très rapidement

---

<sup>4</sup> $k$  dépend de  $I$ ,  $\lambda$  et  $m$ .



dans le champ et n'est plus influencée par les distorsions périodiques du potentiel. Le potentiel effectif de l'ion moléculaire  $H_3^{++}$ , en configuration linéaire, a été calculé pour des champs intenses de haute fréquence [21] et a permis de démontrer la stabilité de l'espèce à des intensités supérieures à  $I_0$  (l'unité atomique d'intensité), soit  $3,52 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ .

### 2.2.2 État excité $(2)^2\Pi$ .

Étant donné que la représentation d'un état répulsif est identique (à un signe près) au potentiel de Morse, on peut généraliser les résultats précédents aux états excités de  $HCl^+$ . Suivant la dérivation de l'état  $X^2\Pi$ , on obtient l'expression suivante pour l'état  $(2)^2\Pi$  (ainsi que pour l'état  $(3)^2\Pi$  qui est lui aussi répulsif):

$$V(r - \delta(t)) = A(1 + 2\mathcal{I}_0(k)e^{-\beta(r-r_e)} + \mathcal{I}_0(2k)e^{-2\beta(r-r_e)}) \quad (2.14)$$

Le paramètre  $k$  est relié à l'intensité du laser (comme dans le cas de l'état  $X^2\Pi$ ) par l'équation suivante

$$k = \frac{\beta e A_0}{m c \omega}. \quad (2.15)$$

La différence étant la variable  $\beta$  qui est propre au potentiel dissociatif concerné. Ici, une interprétation différente du paramètre  $k$  doit être considérée. Dans le cas du potentiel de Morse, l'augmentation de  $k$  représentait une plus grande amplitude du mouvement de va-et-viens de la particule autour de la distance d'équilibre  $r_e$ , puisque la longueur caractéristique de ce potentiel indique, en un sens, sa "largeur". Dans le cas d'un potentiel répulsif, la longueur caractéristique (l'inverse de  $\beta$ ) indique plutôt l'étendue de la force répulsive par rapport au rayon d'équilibre  $r_e$ . Une valeur de  $\beta$  élevée (soit une longueur caractéristique faible) indique que le potentiel est très abrupte autour du rayon d'équilibre (soit que la force, la dérivée du potentiel, est grande, mais appliquée sur une courte distance) et que la limite asymptotique est atteinte près de  $r_e$ . Une valeur élevée du paramètre  $k$  indique que le rayon pondéromotif est supérieur à la longueur caractéristique

du potentiel et donc que la force exercée par le champ est supérieure à la force de répulsion des deux noyaux.

Pour éclairer le lecteur, les valeurs suivantes des paramètres du potentiel de Morse et du potentiel dissociatif (état  $(2)^2\Pi$  seulement) ont été obtenues par superposition aux potentiels *ab initio* de Dalgarno et ses collaborateurs [28]. Les potentiels sont montrés à la figure 1 où on remarque que le potentiel de Morse ne diffère du potentiel *ab initio* que par une énergie plus élevée aux très faibles distances internucléaires (il diverge pour  $r \rightarrow 0$ ).

- Potentiel de Morse:

$$V(r) = D(1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^2$$

$$D = 4,69 \text{ eV}, \alpha = 1,67 \text{ Å}^{-1}, \text{ et } r_e = 1,317 \text{ Å}.$$

- Potentiel répulsif:

$$V(r) = A(1 + e^{-\beta(r-r_e)})^2$$

$$A = 5,69 \text{ eV}, \beta = 1,90 \text{ Å}^{-1}, \text{ et } r_e = 0,85 \text{ Å}.$$

La longueur caractéristique du potentiel de Morse est de  $1/\alpha = 0,60 \text{ Å}$ , tandis que celle du potentiel répulsif est de  $1/\beta = 0,53 \text{ Å}$ .

### 2.3 Formulation d'une expression générale pour les potentiels.

Pour faciliter le traitement des équations, la prochaine démonstration est effectuée en deux temps. Dans la première partie, concernant l'état fondamental, les dérivations sont explicitées pour permettre de justifier les substitutions algébriques tandis que dans la

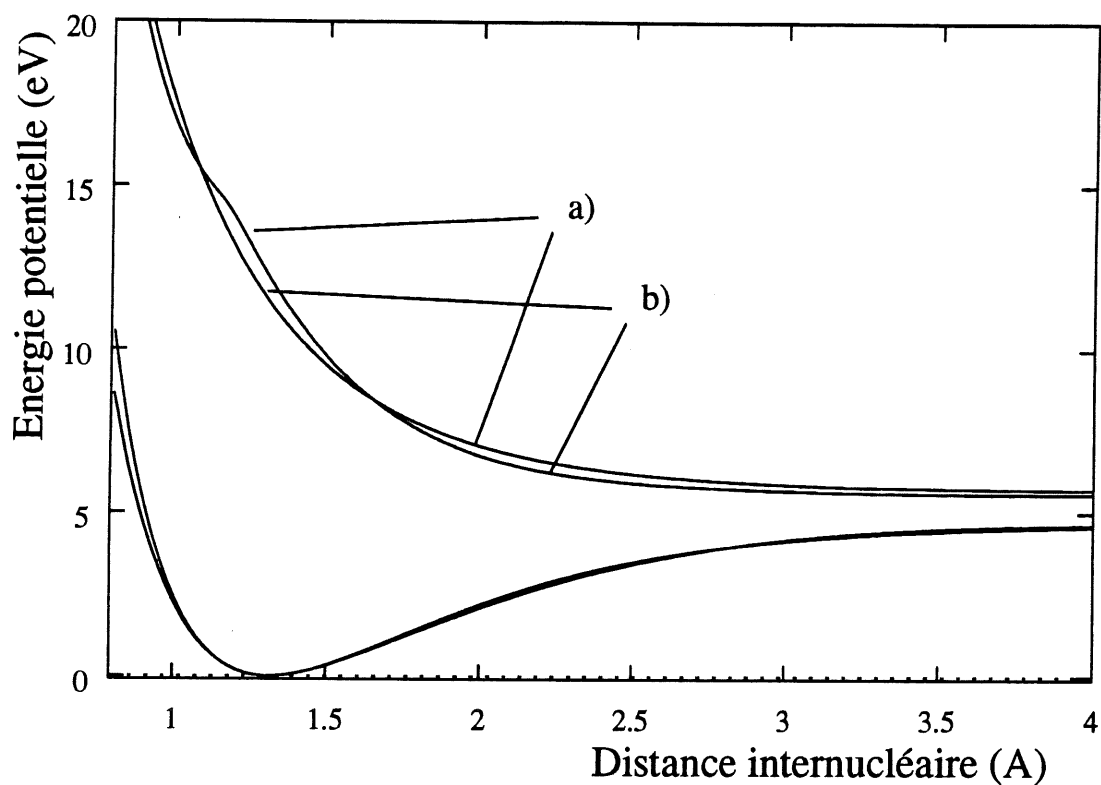


Figure 1: Potentiels analytiques et *ab initio* des états  $X^2\Pi$  et  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ : a) potentiel *ab initio* et b) potentiel analytique. Le potentiel *ab initio* de l'état  $(2)^2\Pi$  montre un changement de pente, autour de 1,2 Å, qui est causé par un décroisement adiabatique avec les états  $(3)^2\Pi$  et  $(4)^2\Pi$ . Les potentiels de l'état  $X^2\Pi$  sont indiscernables pour  $d > 1\text{Å}$ .

seconde, pour l'état excité (où les mêmes méthodes sont utilisées), seuls les résultats importants sont présentés.

### 2.3.1 État $X^2\Pi$ .

La démonstration mathématique qui suit consiste en la complétion du carré dans le terme  $(1 - 2\mathcal{I}_0(k)e^{-\alpha(r-r_e)} + \mathcal{I}_0(2k)e^{-2\alpha(r-r_e)})$  pour générer une équation ayant la forme de l'équation 2.2.

$$\begin{aligned}
V(r - \delta(t)) &= D(1 - 2\mathcal{I}_0(k)e^{-\alpha(r-r_e)} + \mathcal{I}_0(2k)e^{-2\alpha(r-r_e)}) \\
&= D + D(\mathcal{I}_0(2k)e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2\mathcal{I}_0(k)e^{-\alpha(r-r_e)}) \\
&= D + D\mathcal{I}_0(2k) \left( e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2\frac{\mathcal{I}_0(k)}{\mathcal{I}_0(2k)}e^{-\alpha(r-r_e)} \right) \\
&= D + D\mathcal{I}_0(2k) \left( e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2\frac{\mathcal{I}_0(k)}{\mathcal{I}_0(2k)}e^{-\alpha(r-r_e)} + \frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0^2(2k)} \right) - D\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \\
&= D + D\mathcal{I}_0(2k) \left( e^{-\alpha(r-r_e)} - \frac{\mathcal{I}_0(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \right)^2 - D\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \\
&= D + D\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \left( \frac{\mathcal{I}_0(2k)}{\mathcal{I}_0(k)}e^{-\alpha(r-r_e)} - 1 \right)^2 - D\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \tag{2.16}
\end{aligned}$$

Pour simplifier davantage, on doit poser  $r' = r - (r_e + r_0(k))$ , ce qui génère une expression pour un potentiel centré en  $r'$ :  $r_e + r_0(k)$  étant la nouvelle distance internucléaire à l'équilibre, dépendante du champ. La variable  $r_0(k)$  représente la variation effective de la coordonnée  $r$  qui oscille comme  $r - \delta(t)$ . Si on substitue

$$\frac{\mathcal{I}_0(2k)}{\mathcal{I}_0(k)} = e^{\alpha r_0(k)} \tag{2.17}$$

dans l'équation 2.16, on obtient le terme exponentiel translaté par le champ

$$V(r - \delta(t)) = D - D\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} + D\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)}(e^{-\alpha r'} - 1)^2 \tag{2.18}$$

Cette substitution est justifiée par le fait que la dérivée première du potentiel, exprimé par l'équation 2.16 doit être nulle au minimum d'énergie, *i.e.*

$$\frac{\partial}{\partial r'} V(r - \delta(t)) = 0 \text{ en } r = r_e.$$

Aussi, en résolvant l'équation 2.18 pour  $V(r' \rightarrow \infty) - V(r' = 0)$ , soit pour calculer l'énergie de dissociation du système à une valeur quelconque de  $k$ , on peut poser la relation suivante pour la nouvelle énergie de dissociation  $D(k)$

$$D(k) = D \frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \quad (2.19)$$

En substituant l'expression pour  $D(k)$  dans l'équation 2.16, une formulation similaire à l'équation 2.2 est obtenue

$$\begin{aligned} V(r - \delta(t)) &= D(k)(1 - 2e^{-\alpha r'} + e^{-2\alpha r'}) + D - D(k) \\ &= D + D(k)(e^{-2\alpha r'} - 2e^{-\alpha r'}). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Puisque  $r_0(k) > 0 \forall k$  (qui est une conséquence de l'équation 2.17: les fonctions de Bessel à arguments complexes  $\mathcal{I}_\nu(k)$  sont paires, positives et monotones croissantes [29]), le minimum du potentiel de l'état  $X^2\Pi$ , situé en  $r' = 0$ , se déplacera vers de grandes valeurs de  $r$  avec l'augmentation de  $k$ . De la même façon, l'énergie de dissociation  $D(k)$  diminuera avec une augmentation de  $k$ . Les valeurs de  $r_0(k)$  (en unités de  $r$ ) et de  $D(k)$  (en unités de  $D$ ) sont tracés en fonction de  $k$  à la figure 2. Il faut noter que  $r_0(0) = 0$  (le minimum du potentiel est positionné en  $r = r_e$ ) et que  $D(0)/D = 1$  (l'énergie de dissociation est  $D$ ): ce sont les valeurs "sans-champ", représentées par  $k = 0$ .

On peut mentionner une autre situation où la valeur de  $k$  peut être nulle, soit quand la longueur caractéristique du potentiel concerné est infinie, *i.e.* quand  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) tend vers 0. Cette situation correspond à l'absence de liaison chimique et démontre bien que la notion de potentiel effectif n'est valide que pour des espèces liées, ce qui démontre que les produits de dissociation ne sont plus couplés au champ électromagnétique. Ce comportement avait été observé en 1983 par Nguyen-Dang et Bandrauk [4]: ils ont démontré que

les limites asymptotiques des potentiels moléculaires n'étaient pas affectées par le champ laser dans le calcul des potentiels effectifs. La figure 3 montre bien qu'à une distance internucléaire approchant 5 Å, où les couplages deviennent négligeables (voir figure 11), les potentiels effectifs ne diffèrent que très peu des potentiels "sans champs".

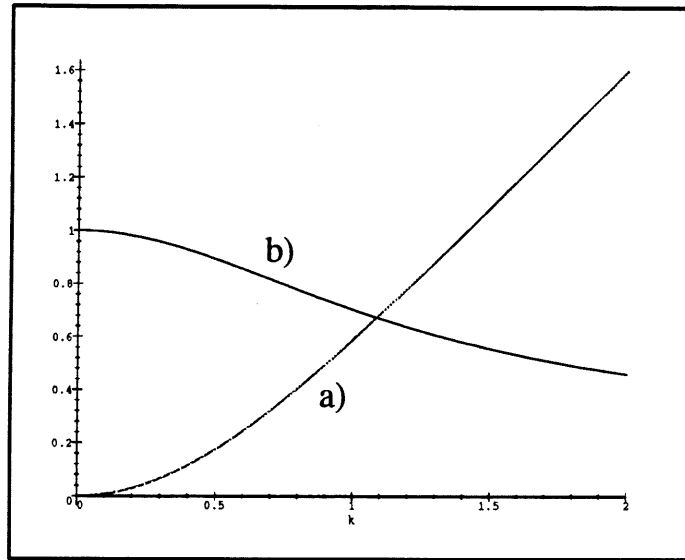


Figure 2: Graphiques de a)  $r_0(k)/r$  et b)  $D(k)/D$ .

### 2.3.2 État $(2)^2\Pi$ .

Les détails de la dérivation sont omis pour alléger la démonstration. Le lecteur peut se référer à la section précédente, pour laquelle la même méthode a été utilisée.

$$\begin{aligned}
 V(r - \delta(t)) &= A(1 - 2\mathcal{I}_0(k)e^{-\beta(r-r_e)} + \mathcal{I}_0(2k)e^{-2\beta(r-r_e)}) \\
 &= A + A\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \left( \frac{\mathcal{I}_0(2k)}{\mathcal{I}_0(k)} e^{-\beta(r-r_e)} - 1 \right)^2 - A\frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)} \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

Ici, il est impossible de définir une valeur finie pour  $r_e$  dans la situation suivante

$$\frac{\partial}{\partial r'} V(r - \delta(t)) = 0 \text{ en } r = r_e,$$

étant donné que le potentiel dissociatif converge asymptotiquement vers sa valeur minimale: la valeur déterminée pour le potentiel de l'état  $X^2\Pi$  sera utilisée. Cette généralisation est légitime puisque les coordonnées du système, dans la représentation BN, sont translatées: il est normal que les modifications encourues par le potentiel de l'état  $X^2\Pi$  soient aussi perçues par l'état  $(2)^2\Pi$ . La valeur de  $A(k)$  sera définie de la même façon:

$$A(k) = A \frac{\mathcal{I}_0^2(k)}{\mathcal{I}_0(2k)}, \quad (2.22)$$

malgré qu'on ne puisse pas parler ici d'énergie de *dissociation*. En ayant substitué tous les termes et après quelques opérations algébriques, on obtient

$$V(r - \delta(t)) = A + A(k)(e^{-2\alpha r'} + 2e^{-\alpha r'}). \quad (2.23)$$

### 2.3.3 Modification des potentiels par le champ.

Comme il a été mentionné précédemment, le minimum du potentiel de l'état  $X^2\Pi$ , se déplace vers de grandes valeurs de  $r$  et l'énergie de dissociation  $D(k)$  diminue avec l'augmentation de  $k$ . Cette relation avait été formulée pour la première fois en 1983 [4, 5], où les paramètres d'un oscillateur étaient calculés en fonction du nombre de photons absorbés. Les potentiels habillés par le champ sont présentés à la figure 3.

Ayant clarifié la signification du paramètre  $k$  pour les deux types potentiels existants aux sous-sections 2.2.1 et 2.2.2, il est maintenant possible de discuter de sa légitimité dans le cadre d'un projet d'étude analytique d'une interaction laser-molécule. Si on considère, par exemple, le cas où  $k = 2$  à la figure 3 et les valeurs présentées au tableau 1, on remarque que, pour un même couple de potentiels (caractérisés par leurs paramètres  $\alpha$

et  $\beta$ ), plusieurs radiations différentes peuvent induire les mêmes modifications. Pour des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  de 1,00, un laser CO<sub>2</sub> de longueur d'onde de 10,3  $\mu\text{m}$  à une intensité d'environ  $2,0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  où une radiation de 5,15  $\mu\text{m}$  à une intensité de  $3,0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  provoquent des effets identiques.

Cette surprenante conclusion s'explique par le fait que le temps durant lequel la force exercée par une radiation est appliquée (dans une direction) correspond à la demi période de la radiation. Ainsi, plus la longueur d'onde d'une radiation est courte, plus son intensité doit être élevée pour que l'effet pondéromotif global atteigne une valeur telle que le potentiel effectif diffère du potentiel original. Toutefois, il ne faut pas oublier la deuxième restriction de la validité de l'équation statique 2.13, à la page 17, et que pour une valeur de  $k$  trop grande (les radiations infrarouges, au tableau 1, en sont un bon exemple), l'approximation peut ne pas s'appliquer. La deuxième restriction constitue donc un corrolaire à la première qui ne concerne que les radiations de hautes fréquences dont l'étude est peu affectée par l'intensité choisie (toujours au tableau 1, la radiation de 1,064  $\mu\text{m}$  montre  $k = 0,144$  pour une intensité phénoménale de  $8,0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ).

## 2.4 Dérivation d'une expression pour les états stationnaires.

### 2.4.1 État X<sup>2</sup>Π.

Cette section sera parmi les plus mathématiques du présent ouvrage. Elle consiste en une succession d'étapes qui permettront, par substitutions successives de variables, d'obtenir une équation différentielle de forme connue. Cette équation différentielle est du type de Laplace dont les solutions sont des fonctions hypergéométriques confluentes (qui sont, à une constante près, des polynômes de Laguerre généralisés).



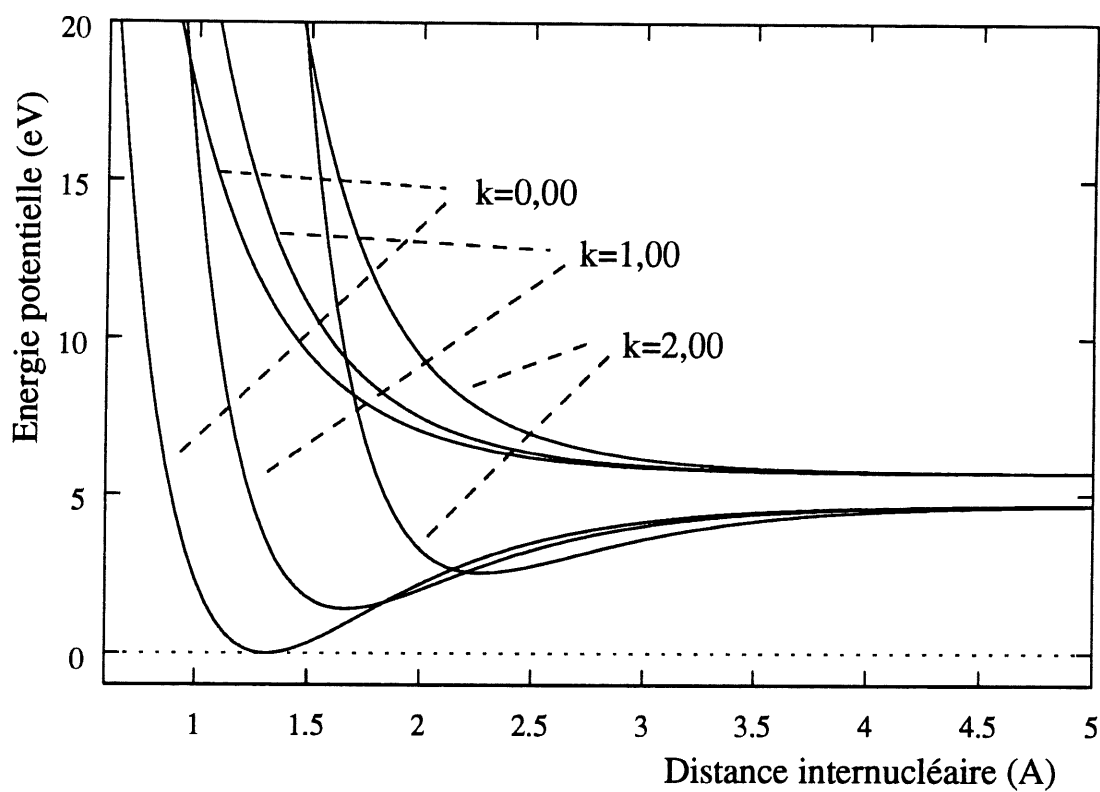


Figure 3: Potentiels des états  $X^2\Pi$  et  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , habillés par un champ électromagnétique caractérisé par le paramètre  $k$ .

En substituant le nouveau potentiel, l'équation de Schrödinger dans la représentation BN sous l'effet d'un champ laser devient

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + D + D(k)(-2e^{-\alpha r'} + e^{-2\alpha r'}) \right] \phi(r, t) = i\hbar \dot{\phi}(r, t). \quad (2.24)$$

Étant donné qu'on veut déterminer les états *stationnaires*, on pose

$$\phi(r, t) = \chi(r)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.25)$$

qui permet de séparer la fonction d'onde en une fonction radiale et un propagateur, et on obtient l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{p^2}{2m} + D + D(k)(-2e^{-\alpha r'} + e^{-2\alpha r'}) \right\} \chi(r)e^{-iEt/\hbar} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\chi(r)e^{-iEt/\hbar}) \\ \left\{ \frac{p^2}{2m} + D + D(k)(-2e^{-\alpha r'} + e^{-2\alpha r'}) \right\} \chi(r)e^{-iEt/\hbar} &= i\hbar \left( \frac{-iE}{\hbar} \right) \chi(r)e^{-iEt/\hbar} \\ \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + D + D(k)(-2e^{-\alpha r'} + e^{-2\alpha r'}) \right\} \chi(r) &= E \cdot \chi(r) \\ \left\{ \nabla^2 - \frac{2m}{\hbar^2} [(D - E) + D(k)(-2e^{-\alpha r'} + e^{-2\alpha r'})] \right\} \chi(r) &= 0 \\ \left\{ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [(E - D) + D(k)(2e^{\alpha r'} - e^{-2\alpha r'})] \right\} \chi(r) &= 0. \end{aligned} \quad (2.26)$$

En suivant la méthode de Landau et Lifshitz [30], on remplace (le terme  $Q$  sera utilisé pour alléger)

$$\Upsilon = \frac{2\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} e^{-\alpha r'} = Q e^{-\alpha r'} \quad (2.27)$$

dans l'équation de Schrödinger 2.26 et on obtient

$$\begin{aligned} \alpha^2 \Upsilon^2 \frac{d^2 \chi}{d\Upsilon^2} + \alpha^2 \Upsilon \frac{d\chi}{d\Upsilon} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ (E - D) + D(k) \left( \frac{2\Upsilon}{Q} - \frac{\Upsilon^2}{Q^2} \right) \right] \chi &= 0 \\ \chi'' + \frac{1}{\Upsilon} \chi' + \frac{2m}{\alpha^2 \hbar^2} \left[ \frac{(E - D)}{\Upsilon^2} + \frac{2D(k)}{Q\Upsilon} - \frac{D(k)}{Q^2} \right] \chi &= 0. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Sachant qu'on peut définir les variables  $s$  et  $n$ ,

$$s = \frac{\sqrt{-2m(E - D)}}{\alpha\hbar} \quad (2.29)$$

$$n = \frac{\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} - (s + \frac{1}{2}), \quad (2.30)$$

on peut éliminer les termes en  $Q$  et simplifier l'expression entre crochets.

$$\begin{aligned} \left[ \frac{(E-D)}{\Upsilon^2} + \frac{2D(k)}{Q\Upsilon} - \frac{D(k)}{Q^2} \right] &= \frac{2m(E-D)}{\alpha^2\hbar^2\Upsilon^2} + \frac{4m\alpha\hbar D(k)}{\alpha^2\hbar^2 2\sqrt{2mD(k)}\Upsilon} \\ &\quad - \frac{(\alpha\hbar)^2 D(k) 2m}{\alpha^2\hbar^2 (2\sqrt{2mD(k)})^2} \\ &= -\frac{s^2}{\Upsilon^2} + \frac{2mD(k)\alpha\hbar}{\Upsilon\alpha^2\hbar^2\sqrt{2mD(k)}} - \frac{D(k)(\alpha\hbar)^2 2m}{4\alpha^2\hbar^2 (\sqrt{2mD(k)})^2} \\ &= -\frac{s^2}{\Upsilon^2} + \frac{(n+s+\frac{1}{2})^2}{\Upsilon(n+s+\frac{1}{2})} - \frac{1}{4} \frac{(n+s+\frac{1}{2})^2}{(n+s+\frac{1}{2})^2} \\ &= -\frac{1}{4} + \frac{(n+s+\frac{1}{2})^2}{\Upsilon} - \frac{s^2}{\Upsilon^2} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Alors, on obtient l'équation différentielle suivante

$$\chi'' + \frac{1}{\Upsilon}\chi' + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{(n+s+\frac{1}{2})}{\Upsilon} - \frac{s^2}{\Upsilon^2} \right] = 0. \quad (2.32)$$

Posons  $\chi = e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega(\Upsilon)$ . On peut remplacer les dérivées (par rapport à  $\Upsilon$ ) de l'équation précédente

$$\chi' = \left[ -\frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega(\Upsilon) + e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}s\Upsilon^{s-1}\omega(\Upsilon) + e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega'(\Upsilon) \right] \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \chi'' &= \left[ \frac{1}{4}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega(\Upsilon) + e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}s(s-1)\Upsilon^{s-2}\omega(\Upsilon) + e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega''(\Upsilon) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2s}{2}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^{s-1}\omega(\Upsilon) - e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega'(\Upsilon) + 2e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}s\Upsilon^{s-1}\omega'(\Upsilon) \right]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

En substituant dans l'équation différentielle (2.32) et en effectuant plusieurs opérations algébriques, on obtient

$$\begin{aligned} \omega''(\Upsilon)[e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s] &+ \omega'(\Upsilon) \left[ -e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s + 2e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}s\Upsilon^{s-1} + \frac{1}{\Upsilon}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s \right] \\ &+ \omega(\Upsilon) \left[ e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}s(s-1)\Upsilon^{s-2} - se^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^{s-1} + \frac{1}{\Upsilon}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}s\Upsilon^{s-1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{n}{\Upsilon}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s + \frac{s}{\Upsilon}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s - \frac{s^2}{\Upsilon^2}e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.35)$$

qui, une fois divisé par  $[e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^{s-1}]$ , permet d'obtenir l'équation différentielle du type de Laplace [30]

$$\Upsilon\omega''(\Upsilon) + (2s+1-\Upsilon)\omega'(\Upsilon) + n\omega(\Upsilon) = 0 \quad (2.36)$$

dont les solutions sont des fonctions hypergéométriques confluentes [29], telles que

$$\omega = F(-n, 2s+1, \Upsilon). \quad (2.37)$$

Comme la substitution  $\chi = e^{-\frac{1}{2}\Upsilon}\Upsilon^s\omega(\Upsilon)$  a permis de résoudre pour  $\omega$ , il faut exprimer les solutions comme des états stationnaires (équation 2.25) et on trouve

$$\chi(r) = e^{-1/2\Upsilon}\Upsilon^s F(-n, 2s+1, \Upsilon). \quad (2.38)$$

#### 2.4.2 État $(2)^2\Pi$ .

Comme pour l'état fondamental, l'équation de Schrödinger devient

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + A + A(k)(2e^{-\beta r'} + e^{-2\beta r'}) \right] \phi(r, t) = i\hbar \dot{\phi}(r, t). \quad (2.39)$$

En posant  $\phi(r, t) = \chi(r)e^{-iEt/\hbar}$ , on obtient l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [(E - A) - A(k)(2e^{-\beta r'} + e^{-2\beta r'})] \right\} \chi(r) = 0 \quad (2.40)$$

$$\Omega = \frac{2\sqrt{2mA(k)}}{\beta\hbar} e^{-\beta r'} = Qe^{-\beta r'}$$

avec

$$s = \frac{\sqrt{-2m(E - A)}}{\beta\hbar} \quad ; \quad n = \frac{\sqrt{2mA(k)}}{\beta\hbar} - (s + \frac{1}{2})$$

dans l'équation de Schrödinger

$$\left\{ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [(E - A) - A(k)(2e^{\beta r'} + e^{-2\beta r'})] \right\} \chi = 0 \quad (2.41)$$

On obtient,

$$\chi'' + \frac{1}{\Omega}\chi' + \frac{2m}{\beta^2\hbar^2} \left[ \frac{(E-A)}{\Omega^2} - \frac{2A(k)}{Q\Omega} - \frac{A(k)}{Q^2} \right] \chi = 0 \quad (2.42)$$

qui se transforme aisément en l'équation différentielle suivante

$$\chi'' + \frac{1}{\Omega}\chi' + \left[ -\frac{1}{4} - \frac{(n+s+\frac{1}{2})}{\Omega} - \frac{s^2}{\Omega^2} \right] \chi = 0 \quad (2.43)$$

On pose  $\chi = e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s\omega(\Omega)$  qui permet de reformuler le problème en fonction de  $\omega$ . En remplaçant dans l'équation différentielle 2.43 (on doit obtenir des expressions semblables aux équations 2.33 et 2.34) et en réarrangeant les termes, on obtient

$$\begin{aligned} \omega''(\Omega)[e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s] &+ \omega'(\Omega) \left[ -e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s + 2e^{-\frac{1}{2}\Omega}s\Omega^{s-1} + \frac{1}{\Omega}e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s \right] \\ &+ \omega(\Omega) \left[ e^{-\frac{1}{2}\Omega}s(s-1)\Omega^{s-2} - se^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^{s-1} + \frac{1}{\Omega}e^{-\frac{1}{2}\Omega}s\Omega^{s-1} \right. \\ &\left. - \frac{n}{\Omega}e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s - \frac{s}{\Omega}e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s - \frac{1}{\Omega}e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s - \frac{s^2}{\Omega^2}e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^s \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.44)$$

On divise par  $[e^{-\frac{1}{2}\Omega}\Omega^{s-1}]$

$$\Omega\omega''(\Omega) + (2s+1-\Omega)\omega'(\Omega) + (-2s-n-1)\omega(\Omega) = 0 \quad (2.45)$$

Et les solutions sont les fonctions hypergéométriques confluentes

$$\omega = F(2s+1+n, 2s+1, \Omega) \quad (2.46)$$

$$\chi = e^{-1/2\Omega}\Omega^s F(2s+1+n, 2s+1, \Omega). \quad (2.47)$$

## 2.5 Calcul des énergies propres.

À la section précédente, pour simplifier la formulation du problème et permettre de résoudre l'équation différentielle, on a posé que

$$s = \frac{\sqrt{-2m(E-D)}}{\alpha\hbar}$$

$$n = \frac{\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} - (s + \frac{1}{2})$$

qui sont les équations 2.29 et 2.30. De l'équation 2.29, on peut isoler le terme d'énergie

$$\begin{aligned} -2m(E - D) &= \alpha^2\hbar^2 s^2 \\ E &= -\frac{\alpha^2\hbar^2 s^2}{2m} + D \end{aligned} \quad (2.48)$$

et selon l'équation 2.30, isoler la variable  $s$

$$\begin{aligned} (s + \frac{1}{2}) &= n - \frac{\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} \\ s &= \frac{\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} - (n + \frac{1}{2}) \\ \rightarrow s^2 &= \frac{2mD(k)}{\alpha^2\hbar^2} + (n + \frac{1}{2})^2 - \frac{2\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} \cdot (n + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (2.49)$$

pour remplacer sa définition dans l'équation 2.48 et ainsi obtenir une dépendance en  $n$ , le nombre quantique correspondant à l'état vibrationnel

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\alpha^2\hbar^2}{2m} \left[ \frac{2mD(k)}{\alpha^2\hbar^2} - \frac{2(n + \frac{1}{2})\sqrt{2mD(k)}}{\alpha\hbar} + (n + \frac{1}{2})^2 \right] + D \\ &= \left[ -D(k) + \frac{\alpha\hbar(n + \frac{1}{2})\sqrt{2mD(k)}}{m} - \frac{\alpha^2\hbar^2(n + \frac{1}{2})^2}{2m} \right] + D \\ &= -D(k) \cdot \left[ 1 - \frac{\alpha\hbar(n + \frac{1}{2})\sqrt{2mD(k)}}{m} + \frac{\alpha^2\hbar^2(n + \frac{1}{2})^2}{2mD(k)} \right] + D \end{aligned} \quad (2.50)$$

Cette expression correspond exactement, dans le cas spécifique où  $k = 0$ , à l'équation des énergies propres du potentiel de Morse. Ainsi, si on manipule un peu l'équation 2.50, sachant que selon la mécanique quantique, la fréquence d'un oscillateur est donnée par

$$\omega = \sqrt{\frac{2\alpha^2 D}{m}} \quad (2.51)$$

on obtient les termes suivants, correspondant à la description habituelle des niveaux d'énergie vibrationnels d'un oscillateur de Morse[17, 30], ici modifié par l'effet d'un champ

électromagnétique (la fréquence de l'oscillateur  $\omega$  est notée  $\omega(k)$  quand on remplace  $D$  par  $D(k)$  dans l'équation 2.51)

$$E_n = \hbar\omega(k)(n + \frac{1}{2}) - D(k) + D - \frac{\alpha^2 \hbar^2 (n + \frac{1}{2})^2}{2m}. \quad (2.52)$$

Les trois premiers termes représentent effectivement un oscillateur harmonique, modifié par une expression traduisant l'anharmonicité des vibrations (le dernier terme). Il est clair que dans le cas où  $k$  est égal à zéro (cas sans champ laser), l'expression reprend sa forme bien connue, retrouvée dans tout bon livre de mécanique quantique [30]

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} (n + \frac{1}{2})^2 \quad (2.53)$$

## CHAPITRE 3

### Les moments dipolaires diagonaux.

De façon à pouvoir modéliser le plus exactement possible l'interaction de  $\text{HCl}^+$  en champ laser, une expression mathématique des moments dipolaires classiques des trois états  $^2\Pi$  ( $X^2\Pi$ ,  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ ) sera dérivée. Pour compléter l'étude, la généralisation de ces résultats à la représentation quantique sera présentée.

#### 3.1 Introduction.

La littérature chimique regorge de publications portant sur des calculs *ab initio* de courbes (ou surfaces) de potentiels: ces données étant des plus utiles pour interpréter une grande diversité de résultats expérimentaux et des mécanismes de réaction. Par contre, les moments de transitions et les moments dipolaires sont plus rarement calculés, étant donné que leur usage est plus restreint, quoique nécessaires dans les simulations de dynamique moléculaire.

Le problème que posait l'ion  $\text{HCl}^+$  était le suivant: une publication de Dalgarno et ses collaborateurs [28] fournissait une discrétisation des courbes de potentiels de symétrie  $^2\Pi$  (de plus basse énergie) ainsi que les moments de transition calculés à partir de ces états, mais ne donnait que des valeurs incomplètes des moments dipolaires permanents. Le dipôle permanent de l'état  $X^2\Pi$  n'était calculé que pour des très petites valeurs de distances internucléaires (de 0,95 à 1,98 Å) et les deux autres dipôles nécessaires à la simulation étaient absents. Il est bien connu que les valeurs quantiques des moments dipolaires permanents, à grandes distances, correspondent aux valeurs classiques. Le



problème de recouvrement d'orbitales fait en sorte que les valeurs classiques ne sont plus valables pour des petites distances internucléaires. Il était donc impératif de dériver une méthode permettant de superposer les valeurs quantiques à courtes distances et les valeurs classiques à grandes distances.

La méthode qui est proposée, principalement basée sur la phénoménologie du processus de dissociation, n'aspire pas à remplacer un calcul *ab initio*, mais bien à modéliser d'une façon respectable les moments dipolaires de molécules diatomiques dont on connaît les moments de transition. La justification de la méthode provient de l'étude du processus de transfert de charge dans les ions diatomiques. Dans les ions du groupe de symétrie  $D_{\infty h}$  (homonucléaires), l'électron peut occuper l'un ou l'autre des deux atomes et peut toujours passer à un état de symétrie de parité opposée, ce qui implique un dipôle permanent nul. Ce comportement est prédit par les moments de transition divergents des états de transfert de charge [31]. Le moment de transition a une valeur de  $\vec{\mu} = e\vec{r}/2$  et représente bien le fait que la probabilité de transition augmente avec la distance  $\vec{r}$ .

Dans un champ électromagnétique, la fonction d'onde d'un système à deux niveaux oscille d'un état à l'autre à la fréquence de Rabi [22]

$$\omega_R = \frac{V_{fi}}{\hbar} \quad (3.1)$$

où  $V_{fi}$  est le couplage entre les deux états, comme le montre l'équation suivante:

$$P_{fi}(t) = \frac{4|V_{fi}|^2}{(E_f - E_i)^2 + 4|V_{fi}|^2} \sin^2 \left[ \frac{t}{2\hbar} \sqrt{(E_f - E_i)^2 + 4|V_{fi}|^2} \right], \quad (3.2)$$

où  $P_{fi}$  est la probabilité de transition de l'état  $|i\rangle$  à l'état  $|f\rangle$ ,  $E_f$  et  $E_i$  sont les énergies des états  $|f\rangle$  et  $|i\rangle$ , et  $t$  est le temps. Pour des états  $|f\rangle$  et  $|i\rangle$  dégénérés (par exemple, dans le cas de  $H_2^+$ , l'énergie asymptotique des états  $\Sigma_g$  et  $\Sigma_u$  est la même), seul le terme

$$\sin^2 \left[ \frac{t}{2\hbar} \sqrt{4|V_{fi}|^2} \right]$$

demeure et cause une oscillation de la population entre les états. Dans ce cas, la fréquence de Rabi (équation 3.1) apparaît clairement et on peut écrire l'équation 3.2 comme

$$P_{\text{fi}}(t) = \sin^2 [\omega_{\text{R}} t] \quad (3.3)$$

De l'expression 3.2, il est possible de démontrer que la période des oscillations est deux fois plus petite que celle du champ électromagnétique. Effectivement, si on admet que la fréquence de Rabi a une période de  $2\pi$ , puisqu'elle est proportionnelle à  $V_{\text{fi}}$  (équation 3.1) et que ce couplage oscille avec le champ laser (de période  $2\pi$ :  $\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0 \cos [\omega_{\text{l}} t]$ ), la fonction  $P_{\text{fi}}(t)$  (équation 3.2) aura une période de  $\pi$ . On peut donc conclure que la fonction d'onde du système a une période de  $2\pi$ . Ainsi, après une demi-période de laser (une période d'oscillation de la population) la fonction d'onde est de retour à l'état initial, mais sa phase est inversée. Elle doit interagir une autre demi-période pour revenir à son état initial, avec la même phase qu'avant l'interaction.

Un autre cas, dont le comportement est à l'extrême de ce qui a été décrit, serait un ion du groupe  $\text{C}_{\infty\text{v}}$  (hétéronucléaire) dont l'état fondamental ne serait pas couplé à un état excité (moment de transition nul), l'électron, pouvant se situer à l'un ou l'autre des deux atomes, serait confiné à sa position initiale et il en résulterait un dipôle permanent maximal dont la valeur serait de  $e\vec{r}/2$ <sup>1</sup>. Puisque le couplage entre les états est nul, la fréquence de Rabi est nulle aussi (voir l'équation 3.2) et le système ne change pas d'état. La valeur divergente du dipôle permanent représente que la charge est figée sur un côté de l'ion et que la séparation de charge augmente avec la distance.

Suivant les deux cas énumérés précédemment, pour l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  dont les moments de transition ne sont pas divergents, on supposera que le dipôle permanent sera

---

<sup>1</sup>Cette valeur est déterminée dans le référentiel de centre de charge dont l'origine est à mi-distance entre les atomes.

Tableau 2: Produits de dissociation de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$ .

État	Produits formés
$X^2\Pi$ (fondamental)	$\text{HCl}^+ \rightarrow \text{H}(^1\text{S}) + \text{Cl}^+(^3\text{P})$
$(2)^2\Pi$ (1 <sup>er</sup> excité)	$\text{HCl}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}(^2\text{P})$
$(3)^2\Pi$ (2 <sup>e</sup> excité)	$\text{HCl}^+ \rightarrow \text{H}(^1\text{S}) + \text{Cl}^+(^1\text{D})$

fort quand l'électron sera figé sur un côté de la molécule (moment de transition faible) et que le dipôle permanent sera faible quand l'électron pourra transiter entre les états (moments de transition forts).

### 3.2 Calcul du moment dipolaire classique.

Il est intéressant de noter que le potentiel d'ionisation du chlore (12,967 eV) est inférieur à celui de l'hydrogène (13,598 eV) [32], malgré ce que l'intuition pourrait laisser croire en observant, par exemple, la dissociation en solution de  $\text{HCl}$  en  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Des dérivations différentes seront présentées pour les états  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  et pour l'état  $(2)^2\Pi$ . Ces différences proviennent du fait que les produits de dissociations sont différents pour ces deux ensembles d'états, parce que l'ion moléculaire est hétéronucléaire et que les deux extrémités de l'ion peuvent, lors de la dissociation, conserver l'électron qui formait la liaison.

Les configurations électroniques (de valence) à courtes et grandes distances des différents états  $^2\Pi$  (les trois de moindre énergie) de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  sont énumérées à la figure 4 et les produits de dissociation sont présentés au tableau 2. Selon Dalgarno et ses collaborateurs [28], les orbitales  $5\sigma$  et  $6\sigma$  se composent, à petites distances, des

combinaisons  $3p_{\text{Cl}} + 1s_{\text{H}}$  et  $3p_{\text{Cl}} - 1s_{\text{H}}$  et à grandes distances, elles sont localisées respectivement sur l'atome de chlore et d'hydrogène. Les orbitales  $2\pi$  sont les orbitales atomiques non-liantes (par symétrie) du chlore. Il peut sembler curieux que les états  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  possèdent la même configuration électronique à petite distance, mais il faut noter que leur description est grandement influencée par les interactions de Rydberg, qui varient énormément avec la distance. Les configurations à caractère Rydberg ne seront pas traitées ici.

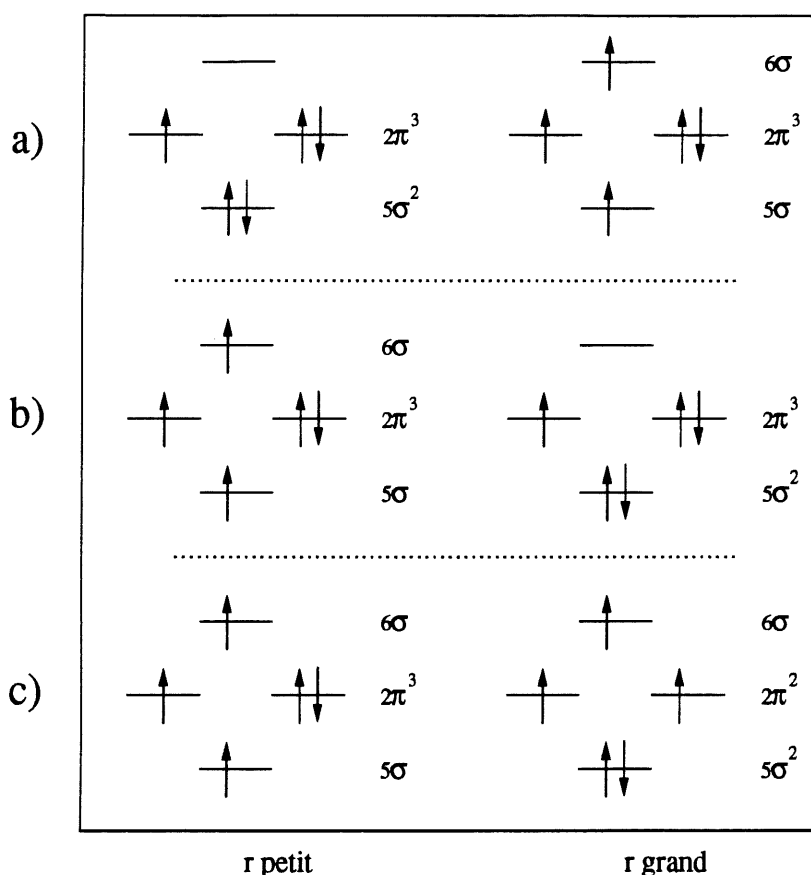


Figure 4: Configurations électroniques des états  $X^2\Pi$ ,  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  pour les petites et grandes distances internucléaires: a) état  $X^2\Pi$ , b) état  $(2)^2\Pi$  et c) état  $(3)^2\Pi$ , selon la référence [28].

La définition du moment dipolaire permanent d'un état de  $i$  particules chargées est exprimé mathématiquement par

$$\vec{\mu} = \sum_i \langle \Psi | e \vec{R}_i | \Psi \rangle \quad (3.4)$$

où  $\Psi$  est la description de l'état,  $e$  est la charge de la  $i^e$  particule et  $\vec{R}_i$  est la coordonnée de la particule. Comme il a été mentionné au début de la section 3.1, si un électron peut se retrouver de part et d'autre d'un ion (ou d'une molécule), la valeur moyenne de sa position par rapport au centre de charge sera nulle et le moment dipolaire permanent sera conséquemment nul. Par contre, si l'électron se situe, en moyenne, d'un côté ou de l'autre du centre de charge, on pourra dire qu'il induit un moment dipolaire. Le signe de ce moment sera fonction de la position de l'électron et dépendant d'un système de référence préalablement choisi. L'expression du moment dipolaire permanent de  $\text{HCl}^+$  sera calculé en trois étapes. Dans un premier temps, pour chaque état considéré, le moment dipolaire permanent de l'électron liant sera dérivé. Par la suite, la contribution des noyaux sera ajoutée. Pour terminer, les coordonnées de centre de charge seront transformées en coordonnées de centre de masse.

### 3.2.1 $X^2\Pi$ , $(3)^2\Pi$ ; électron localisé sur H

En supposant que la dissociation s'effectue comme  $\text{HCl}^+ \rightarrow \text{H} + \text{Cl}^+$  (dissociation par les états  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ ), la formule suivante décrit le moment dipolaire de l'électron,  $\vec{\mu}_e$ , lorsque la charge (globalement positive) est localisée autour de l'atome de chlore (l'électron se retrouve dans l'orbitale  $1s$  de l'atome d'hydrogène)

$$\vec{\mu}_e = \langle 1s_H | -e \vec{R} | 1s_H \rangle \quad (3.5)$$

où  $\vec{R}$  est une coordonnée tridimensionnelle et  $-e$  est la charge de l'électron. En une seule dimension (la distance internucléaire), le moment dipolaire s'exprime

$$\vec{\mu}_e = \langle 1_{\text{SH}} | -e\vec{Z} | 1_{\text{SH}} \rangle. \quad (3.6)$$

avec  $\vec{Z}$  la distance de la charge au centre de charge. Dans le cas d'une molécule linéaire, cette distance n'est calculée que parallèlement à l'axe de la molécule, puisque le mouvement de rotation autour de l'axe annule la composante perpendiculaire. La coordonnée  $\vec{Z}$  mesurée à partir du centre de charge s'écrit, selon la figure 5

$$\vec{Z} = (\vec{r}/2 + \vec{Z}_H). \quad (3.7)$$

En utilisant l'équation 3.7 substituée dans l'équation du moment dipolaire 3.6, on obtient que

$$\vec{\mu}_e = \langle 1_{\text{SH}} | -e(\vec{r}/2 + \vec{Z}_H) | 1_{\text{SH}} \rangle. \quad (3.8)$$

En considérant que la valeur moyenne de la coordonnée, par rapport au centre de l'orbitale, est nulle ( $\langle 1_{\text{SH}} | \vec{Z}_H | 1_{\text{SH}} \rangle = 0$ ) et que la valeur moyenne d'une constante est la constante elle-même, on obtient

$$\vec{\mu}_e = -e\vec{r}/2 \langle 1_{\text{SH}} | 1_{\text{SH}} \rangle. \quad (3.9)$$

Par orthogonalité,  $\langle 1_{\text{SH}} | 1_{\text{SH}} \rangle = 1$  et la valeur classique du moment dipolaire de l'électron dans les états  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ , exprimé dans le référentiel de centre de charge, est donnée par

$$\vec{\mu}_{e,X(3)} = -e\vec{r}/2 \quad (3.10)$$

### 3.2.2 $(2)^2\Pi$ ; électron localisé sur Cl

Cette démonstration est identique à la précédente, à certaines variables près (voir les définitions à la figure 6). Pour alléger le texte, les détails seront omis. En assumant que

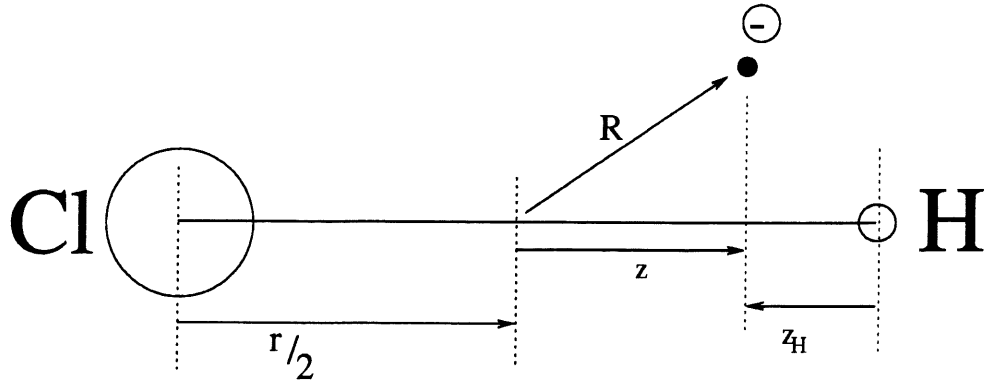


Figure 5: Électron localisé sur l'atome d'hydrogène.

la dissociation s'est produite par le canal  $(2)^2\Pi$  (comme  $\text{HCl}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}$ ), le moment dipolaire de l'électron s'écrira

$$\vec{\mu}_e = \langle 3p_{\text{Cl}} | e\vec{R} | 3p_{\text{Cl}} \rangle \quad (3.11)$$

puisque l'électron est localisé dans l'orbitale  $3p_{\text{Cl}}$ . En une seule dimension,  $\vec{R}$  devient  $\vec{Z}$

$$\vec{\mu}_e = \langle 3p_{\text{Cl}} | e\vec{Z} | 3p_{\text{Cl}} \rangle. \quad (3.12)$$

et selon la figure 6,

$$\vec{Z} = -\vec{r}/2 + \vec{Z}_{\text{Cl}}. \quad (3.13)$$

En substituant l'équation 3.13 dans 3.12, le moment dipolaire devient

$$\vec{\mu}_e = \langle 3p_{\text{Cl}} | e(\vec{r}/2 - \vec{Z}_{\text{Cl}}) | 3p_{\text{Cl}} \rangle \quad (3.14)$$

et en considérant que  $\langle 3p_{\text{Cl}} | \vec{Z}_{\text{Cl}} | 3p_{\text{Cl}} \rangle = 0$

$$\vec{\mu}_e = e\vec{r}/2 \langle 3p_{\text{Cl}} | 3p_{\text{Cl}} \rangle. \quad (3.15)$$

Sachant que  $\langle 3p_{\text{Cl}} | 3p_{\text{Cl}} \rangle = 1$ , le moment dipolaire permanent de l'électron dans l'état  $(2)^2\Pi$  s'écrit

$$\vec{\mu}_{e(2)} = e\vec{r}/2. \quad (3.16)$$

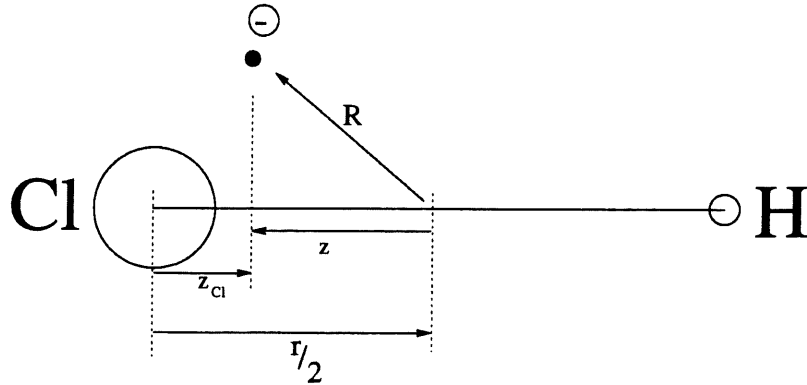


Figure 6: Électron localisé sur l'atome de chlore.

Cette démonstration montre bien la dépendance de la position de l'électron sur le signe du moment dipolaire. Toutes ces valeurs sont classiques: les intégrales de recouvrement sont complètement négligées. La contribution nucléaire provient, dans le cas spécifique d'un ion diatomique de charge  $+e$  (deux charges positives retenues par un électron liant), de l'expression du dipôle permanent des deux charges positives séparées d'une distance  $\vec{r}$  dont une se situe à  $-m_1/M \vec{r}$  et l'autre à  $m_2/M \vec{r}$ . Il en résulte un facteur [1, 3]

$$\mu_N = \frac{(m_2 - m_1)}{M} e\vec{r} = \frac{34}{36} e\vec{r} \quad (3.17)$$

qui, bien sûr, est indépendant de la position de l'électron liant, donc de l'état concerné.

Il est important de rappeler, que les dérivations ont été effectuées dans un référentiel où l'origine est le centre de charge de l'ion (dans notre cas, le milieu de l'ion). Les simulations numériques quantique sont effectuées dans un référentiel de centre de masse, qui est la référence de dynamique interne. Pour les cas de molécules (ions) hétéronucléaires, où le centre de masse n'est pas superposable au centre de charge, il est nécessaire d'ajouter un terme de correction au moment dipolaire [1, 3]; la section 3.2.3 traitera les détails de cette corrections.



### 3.2.3 Transformation des coordonnées de référence.

La transformation des coordonnées de centre de charge en coordonnées de centre de masse induit un facteur [1, 3]

$$\mu_Z = -\frac{(m_2 - m_1)}{M} e\vec{r}/2 \quad (3.18)$$

qui, dans le cas de  $\text{HCl}^+$ , se traduit par (la masse de Cl est de 35 a.m.u. et celle de H est de 1 a.m.u.)

$$\mu_Z = -\frac{34}{36} e\vec{r}/2. \quad (3.19)$$

Cette transformation indique que l'origine des coordonnées "recule" vers l'atome de chlore, selon la position de l'ion indiquée aux figures 5 et 6. On peut rassembler les deux derniers termes (la contribution nucléaire et la transformation de système de référence) dans l'expression pour le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  qui sera utilisée à la prochaine section:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \mu_Z + \mu_N = \vec{\mu}_e + \frac{34}{36} e\vec{r}/2. \quad (3.20)$$

### 3.3 Matrice des potentiels et moments de transition.

La présente section présentera l'élaboration de l'expression mathématique de la matrice des potentiels qui sera utilisée dans les simulations numériques. La formulation sera obtenue pour un système à deux états et, par la suite, sera généralisée au système à trois états de  $\text{HCl}^+$ .

### 3.3.1 Dérivation du moment dipolaire pour le système à deux états.

#### Limite classique:

Quand  $r \rightarrow \infty$ , la matrice des potentiels est diagonale puisque les moments de transition deviennent nuls à grande distance [28] (les recouvrements d'orbitales sont nuls). Sachant que  $E_1^0$ ,  $E_2^0$  et  $E_3^0$  représentent les potentiels correspondants aux états  $X^2\Pi$ ,  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ , on remplace les valeurs typiques de  $\text{HCl}^+$  dans la matrice et on obtient

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 + (-\frac{e\vec{r}}{2} + \frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2})\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 + (\frac{e\vec{r}}{2} + \frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2})\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 \\ 0 & 0 & E_3^0 + (-\frac{e\vec{r}}{2} + \frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2})\vec{\mathcal{E}}(t) \end{bmatrix}$$

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 - (\frac{1}{36}e\vec{r})\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 + (\frac{35}{36}e\vec{r})\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 \\ 0 & 0 & E_3^0 - (\frac{1}{36}e\vec{r})\vec{\mathcal{E}}(t) \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Ce qui représente les valeurs de la limite classique [1] (il est bon de rappeler que la mécanique classique correspond à la mécanique quantique dans le cas où  $r \rightarrow \infty$ , car il n'y a pas d'effet d'orbitales moléculaires). Ces valeurs  $(-1/36 e\vec{r}$  et  $35/36 e\vec{r}$  auraient pu être dérivées plus succinctement en employant des techniques d'électrodynamique classique [14].

Selon les vecteurs  $\vec{R}$ ,  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , correspondant respectivement à la position du centre de masse, de l'atome d'hydrogène et de chlore (à la figure 7), et en posant que  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ , on peut définir

$$\vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2}{M}\vec{r} \quad (3.22)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{R} + \frac{m_1}{M}\vec{r}. \quad (3.23)$$

En appliquant la définition classique d'un moment dipolaire (où il n'est pas question de recouvrement d'orbitales comme à l'équation 3.4)

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (3.24)$$

en y substituant les vecteurs précédemment définis, on obtient une expression générale pour le moment dipolaire permanent d'un ion moléculaire diatomique dans le système de référence arbitraire d'origine  $O$  (figure 7)

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= q_1 \left[ \vec{R} + \frac{m_2}{M} \vec{r} \right] + q_2 \left[ \vec{R} - \frac{m_1}{M} \vec{r} \right] \\ &= (q_1 + q_2) \vec{R} + \left[ \frac{q_1 m_2}{M} - \frac{q_2 m_1}{M} \right] \vec{r}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

En transposant ce résultat dans le système de référence de centre de masse (*i.e.* en

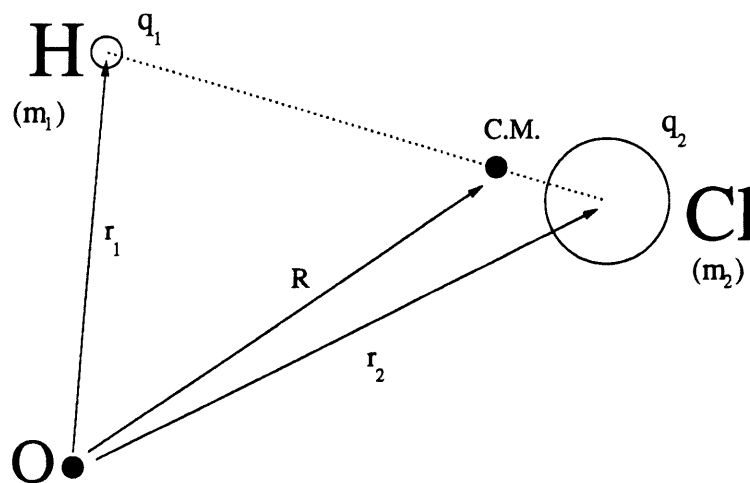


Figure 7: Schéma vectoriel de l'ion  $\text{HCl}^+$ , dans un référentiel arbitraire d'origine  $O$ . Le centre de masse (C.M.) n'est pas à sa position exacte pour des questions de lisibilité.

translatant l'origine  $O$  à la position du centre de masse) la valeur de  $\vec{R}$  devient égale à 0 et l'expression pour le moment dipolaire est réduite à

$$\vec{\mu} = \left[ \frac{q_1 m_2}{M} - \frac{q_2 m_1}{M} \right] \vec{r}. \quad (3.26)$$

Cette équation donne, quand la charge (positive) est située sur l'atome de chlore (électron figé sur l'atome d'hydrogène: dissociation par les états  $X^2\Pi$  ou  $(3)^2\Pi$ ), pour  $q_1 = 0$  et  $q_2 = e$

$$\vec{\mu} = -\frac{1}{36}e\vec{r} \quad (3.27)$$

et quand la charge est sur l'atome d'hydrogène (dissociation par le canal  $(2)^2\Pi$ ), pour  $q_1 = e$  et  $q_2 = 0$

$$\vec{\mu} = \frac{35}{36}e\vec{r} \quad (3.28)$$

Ceci correspond bel et bien aux couplages limites de la matrice 3.21.

### Modèle quantique:

Comme mentionné à la section 3.1, on assumera que si les moments de transition, à courte distance, étaient maximums (moment de transfert de charge =  $e\vec{r}/2$ ), le dipôle permanent de la molécule serait nul, l'électron pouvant voyager librement d'un atome à l'autre. Ceci porte à croire que le moment dipolaire  $e\vec{r}/2$  est partagé entre les contributions diagonales (dipôles permanents) et non-diagonales (moments de transition), puisqu'à courtes distances les orbitales atomiques deviennent des orbitales moléculaires et qu'une délocalisation des électrons est possible.

Alors, à courte distance, la matrice des potentiels s'écrit

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 + (\vec{\mu}_X + \frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2})\vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{X,(2)}\vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{X,(3)}\vec{\mathcal{E}}(t) \\ \vec{\mu}_{X,(2)}\vec{\mathcal{E}}(t) & E_2^0 + (\vec{\mu}_{(2)} + \frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2})\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 \\ \vec{\mu}_{X,(3)}\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 & E_3^0 + (\vec{\mu}_{(3)} + \frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2})\vec{\mathcal{E}}(t) \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

sachant que  $\vec{\mu}_{(2),(3)} = 0$  pour toutes les valeurs de  $r$ . Ainsi, les états  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  ont la même configuration électronique de valence à courtes distances (voir figure 4) et ils ne diffèrent que de leur caractère de Rydberg [28]. Comme un moment de transition

représente la mesure du dipôle associé à la migration d'une charge durant la transition et qu'aucun électron ne peut se déplacer entre les deux états, le moment de transition  $\vec{\mu}_{(2),(3)} = 0$ , à courte distance, doit être nul. À grandes distances, les recouvrements orbitaux entre l'atome d'hydrogène et de chlore sont nuls et la transition est impossible. Dans l'équation 3.29, les termes  $\vec{\mu}_X$ ,  $\vec{\mu}_{(2)}$  et  $\vec{\mu}_{(3)}$ , représentent les valeurs quantiques des moments dipolaires permanents (ce que l'on cherche à modéliser). Ces valeurs diffèrent des valeurs classiques  $\vec{\mu}_{e,X}$ ,  $\vec{\mu}_{e,(2)}$  et  $\vec{\mu}_{e,(3)}$  parce qu'elles dépendent des recouvrements d'orbitales aux faibles distances.

Étant donné que les valeurs propres d'un système à deux niveaux sont dérivables analytiquement, on peut considérer seulement le système  $X^2\Pi-(2)^2\Pi$  qu'on sépare en deux sous-matrices, dépendantes et indépendantes du temps.

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 + (\vec{\mu}_X + \frac{34}{36}e\vec{r}/2)\vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{X,(2)}\vec{\mathcal{E}}(t) \\ \vec{\mu}_{X,(2)}\vec{\mathcal{E}}(t) & E_2^0 + (\vec{\mu}_{(2)} + \frac{34}{36}e\vec{r}/2)\vec{\mathcal{E}}(t) \end{bmatrix}$$

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (\vec{\mu}_X + \frac{34}{36}e\vec{r}/2) & \vec{\mu}_{X,(2)} \\ \vec{\mu}_{X,(2)} & (\vec{\mu}_{(2)} + \frac{34}{36}e\vec{r}/2) \end{bmatrix} \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (3.30)$$

La séparation des termes de couplage ( $\vec{\mu}_{X(2)}$ , et  $\mu_N + \mu_Z$ ), avant de procéder à la diagonalisation, n'est pas justifiable mathématiquement, mais elle sert à définir une relation simple entre les valeurs classiques et quantiques à grandes distances, qui sera généralisée par la suite aux cas à courtes distances. Il est nécessaire de proposer l'approximation classique que  $\vec{\mu}_X = -\vec{\mu}_{(2)}$  pour toutes valeurs de  $\vec{r}$ , comme démontré pour  $\vec{r} \rightarrow \infty$  à l'équation 3.16. La diagonalisation analytique d'une matrice  $2 \times 2$  est bien connue et les valeurs propres sont

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{\pm} &= \frac{34}{36}e\vec{r}/2 + \frac{(\vec{\mu}_X + \vec{\mu}_{(2)})}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\vec{\mu}_X - \vec{\mu}_{(2)})^2 + 4\vec{\mu}_{X,(2)}^2} \\ &= \frac{34}{36}e\vec{r}/2 \pm \frac{1}{2}\sqrt{(2\vec{\mu}_X)^2 + 4\vec{\mu}_{X,(2)}^2} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Pour les valeurs classiques, comme il a été démontré à la sous-section précédente

$$\vec{\mu}_{\pm} = \pm e\vec{r}/2 + \frac{34}{36}e\vec{r}/2. \quad (3.32)$$

On suppose que les valeurs propres de la matrice quantique doivent être égales aux limites classiques, pour toutes les valeurs de  $\vec{r}$ , de façon à isoler le terme  $\vec{\mu}_X$

$$\frac{34}{36}e\vec{r}/2 \pm \frac{1}{2}\sqrt{(2\vec{\mu}_X)^2 + 4\vec{\mu}_{X,(2)}^2} = \frac{34}{36}e\vec{r}/2 \pm e\vec{r}/2 \quad (3.33)$$

$$\pm e\vec{r}/2 = \pm\sqrt{(2\vec{\mu}_X)^2 + 4\vec{\mu}_{X,(2)}^2}$$

$$(2\vec{\mu}_X)^2 = (e\vec{r})^2 + 4\vec{\mu}_{X,(2)}^2$$

$$\vec{\mu}_X^2 = (e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(2)}^2$$

$$\vec{\mu}_X = \pm\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(2)}^2} \quad (3.34)$$

Puisque l'orientation initiale de l'ion (figures 5 et 6) implique un moment négatif pour l'état  $X^2\Pi$ , la valeur négative y sera assignée

$$\vec{\mu}_X = -\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(2)}^2} \quad (3.35)$$

Et puisque  $\vec{\mu}_X = -\vec{\mu}_{(2)}$  (équations 3.10 et 3.16), on aura

$$\vec{\mu}_{(2)} = +\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(2)}^2} \quad (3.36)$$

La même procédure est suivie pour le couple  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  et on obtient que

$$\vec{\mu}_X = \vec{\mu}_{(3)} = -\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(3)}^2} \quad (3.37)$$

### 3.3.2 Généralisation au problème à trois états.

Dans le cas où on considère les trois états, on doit tenir compte du fait que l'état  $X^2\Pi$  est couplé aux deux autres tandis que les états excités ne sont pas couplés entre eux [28].

On supposera donc la forme suivante pour les moments dipolaires permanents des trois premiers états  $^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ .

$$\vec{\mu}_X = -\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - [\vec{\mu}_{X,(2)}^2 + \vec{\mu}_{X,(3)}^2]} \quad (3.38)$$

$$\vec{\mu}_{(2)} = +\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(2)}^2} \quad (3.39)$$

$$\vec{\mu}_{(3)} = -\sqrt{(e\vec{r}/2)^2 - \vec{\mu}_{X,(3)}^2} \quad (3.40)$$

Et la matrice des potentiels devient donc, pour toute valeur de  $\vec{r}$

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 + (\frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2} - \vec{\mu}_X)\vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{X,(2)}\vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{X,(3)}\vec{\mathcal{E}}(t) \\ \vec{\mu}_{X,(2)}\vec{\mathcal{E}}(t) & E_2^0 + (\frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2} + \vec{\mu}_{(2)})\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 \\ \vec{\mu}_{X,(3)}\vec{\mathcal{E}}(t) & 0 & E_3^0 + (\frac{34}{36}\frac{e\vec{r}}{2} - \vec{\mu}_{(3)})\vec{\mathcal{E}}(t) \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

Comme une expression analytique du moment dipolaire de l'état  $X^2\Pi$  est donnée dans la littérature par Dalgarno et ses collaborateurs [28], les valeurs issues du modèle quantique ont été comparées (voir figure 8). Le modèle quantique donne des valeurs identiques à la limite classique pour des grandes valeurs de distances internucléaires. Pour les courtes distances (inférieures à 2 Å), où le modèle classique n'est plus valide, la corrélation avec le modèle *ab initio* n'est pas très bonne, voire mauvaise. Les auteurs affirment que leur expression est valide pour des valeurs de distance internucléaire comprises entre 1,0 et 1,9 Å et en fournissent la discrétisation de 0,95 à 1,98 Å.

Puisque les valeurs *ab initio* sont utilisées pour les potentiels et les moments de transitions, les valeurs du dipôle permanent données à la référence [28] sont considérées exactes dans leur domaine de validité. De la même façon, il est assumé que la valeur classique du dipôle représente la vraie valeur pour des distances internucléaires supérieures à 5 Å. Sur la figure 8, les points correspondent aux valeurs de chaque modèle ayant été utilisées pour générer la discrétisation complète (par interpolation "cubic spline" [33]) qui est présentée à la figure 12 du chapitre 5. Ainsi, dans le but d'obtenir une représentation

fidèle de la réalité, les valeurs obtenues du modèle quantique n'ont été utilisées que jusqu'à une distance de 3 Å et les valeurs *ab initio* de l'état  $X^2\Pi$  furent utilisées pour les très courtes distances. Comme les expressions pour les moments dipolaires permanents des états excités ( $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ ) ne sont pas fournies dans la référence [28], les expressions quantiques ont été utilisées pour toutes les valeurs de  $\vec{r}$ .

Il est évident que le modèle quantique, par la façon dont il a été défini (équation 3.33), fournit exactement la valeur classique du moment dipolaire permanent dans le cas où les moments de transitions sont nuls, et c'est ce qui est observé à des valeurs de distance supérieures à 5 Å à la figure 8 (voir les moments de transition à la figure 11, au chapitre 5). Aux courtes distances, il ne correspond malheureusement pas aux valeurs obtenues de calculs *ab initio*. L'expression analytique du moment dipolaire permanent du modèle quantique ne tient compte que des couplages entre les états électroniques concernés, tandis que le modèle *ab initio* tient compte de toutes les configurations électroniques possibles, *i.e.* 162205 fonctions d'état de configurations (*configuration state functions*) sont utilisées par état électronique de symétrie  $^2\Pi$  [28]. On peut comprendre qu'à de très courtes distance internucléaires, où les états électroniques de la molécule sont principalement décrits par leur caractère Rydberg, le modèle quantique ne peut représenter correctement le dipôle permanent.

Il est bon de rappeler que dans l'ion moléculaire lié, c'est l'atome le plus électronégatif (le chlore) qui "garde" l'électron liant. Le principal intérêt du modèle quantique est donc de pouvoir déterminer la distance internucléaire du changement de signe des moments dipolaires des états  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  et que cette valeur soit dépendante de la mobilité de l'électron liant, donc des moments de transition.



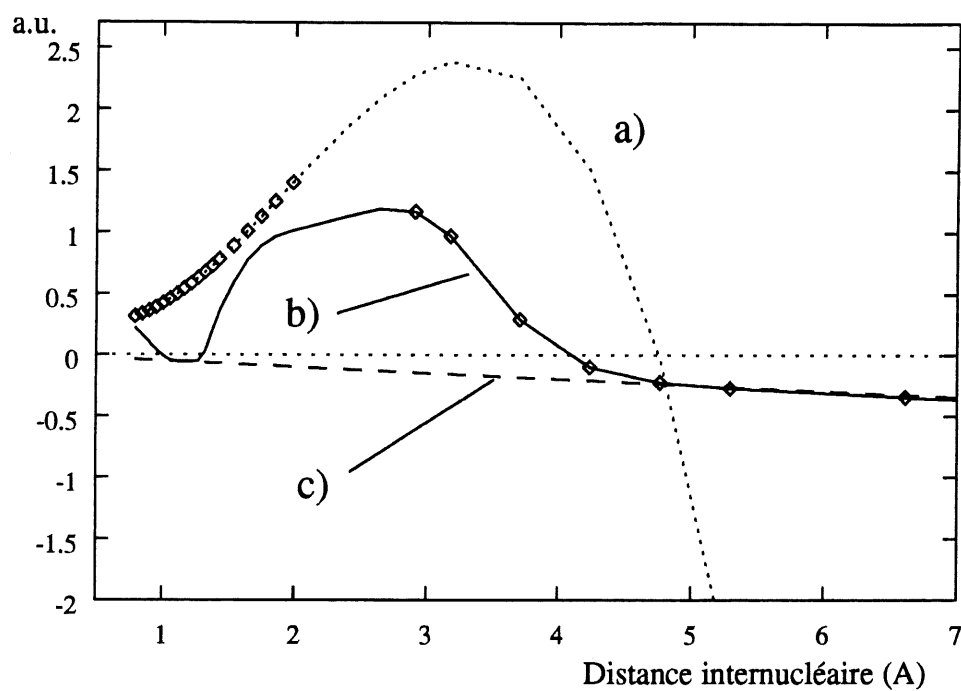


Figure 8: Comparaison des moments dipolaires permanents de l'état  $X^2\Pi$ : a) expression analytique *ab initio*, b) modèle quantique et c) limite classique. Les points représentent les valeurs de chaque modèle retenues pour la discrétisation définitive.

## Deuxième partie

“The time has come,” the Walrus said, “to talk of many things.”

Lewis Carroll, *Alice in Wonderland* [34]

## CHAPITRE 4

### Résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

“I think there is a world market for maybe five computers.”

Thomas Watson, président d'IBM, 1943.

Le présent chapitre discutera, dans un premier temps, de la méthode utilisée pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger et, par la suite, de l'analyse des erreurs numériques engendrées par ce type de résolution de problème.

#### 4.1 Méthode numérique.

La jauge du champ électrique permet de représenter l'interaction radiation-matière par des variables mesurables expérimentalement et c'est donc la jauge à choisir dans le cadre de projets de collaboration avec des expérimentalistes (voir section 1.2.2). Par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps <sup>1</sup>, les simulations numériques quantiques permettent de suivre l'évolution temporelle d'un système. Pour ce faire, il est nécessaire de résoudre un système d'équations différentielles paraboliques couplées en temps et en espace. Le système contient autant d'équations qu'il y a d'états à représenter. Dans le projet de photodissociation de  $\text{HCl}^+$ , trois états sont considérés et l'ESDT à résoudre dans l'approximation dipolaire, en utilisant l'hamiltonien de la jauge du champ électrique (voir chapitre 1), est formulée comme

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_n(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}^2} + V_n(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}, t) + \sum_{n'} V_{nn'}(\vec{r}, t) \Psi_{n'}(\vec{r}, t). \quad (4.1)$$

---

<sup>1</sup>Appelée par la suite, l'ESDT

$m$  représente la masse réduite du système,  $\Psi_n(\vec{r}, t)$  est la fonction d'onde du  $n^e$  état dont la courbe de potentiel est donnée par  $V_n(\vec{r})$  et qui est couplé à l'état  $n'$  par le moment de transition  $V_{nn'}(\vec{r}, t)$ . Il ne faut pas oublier qu'un état peut être couplé avec "lui-même", à cause du groupe de symétrie  $C_{\infty v}$  de  $\text{HCl}^+$ , et que le moment de ce couplage sera un dipôle permanent (voir chapitre 3). Étant donné que notre problème se limite à une seule dimension, la coordonnée  $\vec{r}$  est représentée par  $x$ , la distance internucléaire. Pour faire un parallèle avec l'équation 1.26, le terme  $-\hbar^2/2m \partial^2/\partial x^2$  est le terme d'énergie cinétique, le terme  $V_n(x)$  correspond au potentiel  $V_M(r)$  (pour l'état  $n$ ) et le terme  $V_{nn'}(x, t)$  représente le couplage avec le champ  $\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$  où la dépendance en  $x$  provient du calcul de recouvrement  $\langle \Psi_{n'}(x, t_0) | e \cdot x | \Psi_n(x, t_0) \rangle^2$  et la dépendance en temps, du champ  $\vec{\mathcal{E}}$ . Il faut ici rappeler que  $\vec{\mathcal{E}}(x, t)$  est considéré indépendant de  $x$  dans l'approximation dipolaire.

Étant donné que, numériquement, une fonction d'onde est représentée par un vecteur (une colonne en langage **FORTTRAN**) d'éléments, possédant le nombre de points nécessaire pour représenter parfaitement le système (*i.e.* pour former une base complète), la matrice des potentiels, des moments dipolaires permanents et des moments de transition des  $n$  états est représentée par une matrice de dimension  $n \times n$ . La définition mathématique d'une base complète est, pour un ensemble de  $N$  points,

$$\sum_i^N |x_i\rangle \langle x_i| = 1. \quad (4.2)$$

Cette condition assure que les propriétés de la fonction d'onde  $\langle x | \Psi \rangle = \Psi(x)$  sont correctement représentées par ses valeurs  $\langle x_n | \Psi \rangle = \Psi(x_n)$  à chaque  $n^{ieme}$  point de la grille  $x_n$ . Il faut considérer ici que l'usage d'une grille de points (discrétisation) plutôt que d'une fonction continue  $x$  est analogue au remplacement d'une intégrale par une série, puisqu'un ordinateur ne peut que considérer une suite finie de points  $f(x_n)$  pour représenter une fonction  $f(x)$ . Il est important, lors de la discrétisation, de bien choisir l'incrément  $\Delta x$  de façon à représenter parfaitement les oscillations les plus rapides de la fonction, et le

---

<sup>2</sup> $t_0$  dénote le temps initial:  $t_0 \equiv t = 0$

nombre de points nécessaire à la représentation de la fonction sur un domaine de l'espace [de longueur  $L = \Delta x \times (N - 1)$ ] suffisamment grand pour englober la distance parcourue par les fragments de dissociation durant le temps de la simulation. Un compromis doit être fait quant au nombre maximal de points à utiliser puisque le temps de calcul en est proportionnel. La discrétisation de l'espace en  $x$  en une base complète d'éléments  $|x_n\rangle$  implique dans l'espace réciproque, pour un incrément  $\Delta x$  correctement choisi, une base complète d'éléments  $|k_\mu\rangle$ , sachant que  $p = \hbar k$ , l'impulsion du système (aussi défini  $p = m\dot{x}$ )

$$\sum_{\mu} |k_\mu\rangle\langle k_\mu| = 1 \quad (4.3)$$

dont chaque élément est défini par

$$k_\mu = \frac{[\mu - (N/2) - 1] 2\pi}{L}, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (4.4)$$

On remarque que l'incrément  $\Delta k$  est de  $2\pi/L$  et qui implique que les valeurs de  $k_\mu$  sont incluses dans l'intervalle

$$[-N\pi/L, (N - 1)\pi/L] \equiv [-\pi/\Delta x, \pi/\Delta x - \pi/L]. \quad (4.5)$$

Cette dernière équation permet d'assurer que les paramètres de discrétisation représentent correctement l'évolution du système en garantissant que l'impulsion maximale que la grille peut "représenter" est supérieure, en tout temps, à celle du système (pour éviter les problèmes d'*aliasing* [33]).

Il est bien connu que l'évolution du système est donné par un opérateur de propagation <sup>3</sup>  $U(t + \Delta t)$  défini comme

$$U(t + \Delta t) = \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \hat{H} dt \right) \quad (4.6)$$

où  $H$  est l'hamiltonien total du système et  $\hat{T}$  est l'opérateur chronologique de Dyson. Cet opérateur assure que peu importe la méthode de propagation choisie, les opérateurs

---

<sup>3</sup>Appelé par la suite, le propagateur.

de propagation sont appliqués sur le système dans l'ordre chronologique [16], selon

$$\hat{T}A(t_1)B(t_2) = \begin{cases} A(t_1)B(t_2) & \text{si } t_1 > t_2 \\ B(t_2)A(t_1) & \text{si } t_1 < t_2 \end{cases} \quad (4.7)$$

En substituant l'hamiltonien de l'équation 4.1 dans le propagateur, on obtient

$$U(t + \Delta t) = \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} [\hat{K} + V(t)] dt \right), \quad (4.8)$$

avec  $\hat{K}$  le propagateur cinétique (les dérivées partielles secondes en espace) et  $V(t)$  la matrice des potentiels (incluant tous les couplages). Étant donné la non-commutativité des opérateurs  $\hat{K}$  et  $V(t)$  (*i.e.*  $[\hat{K}, V(t)] \neq 0$ ), la simple séparation

$$\hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} [\hat{K} + V(t)] dt \right) = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \Delta t \cdot \hat{K} \right) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} V(t) dt \right)$$

n'est pas valide et il faut utiliser la méthode de factorisation des opérateurs [35, 36, 37] qui donne

$$\begin{aligned} \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} [\hat{K} + V(t)] dt \right) &= \exp \left( -\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K} \right) \\ &\times \exp \left( -\frac{i\Delta t}{\hbar} V(t + \frac{\Delta t}{2}) \right) \exp \left( -\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K} \right) + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (4.9)$$

en ayant utilisé un  $\Delta t$  assez petit pour valider l'approximation de la formule du point central

$$\int_t^{t+\Delta t} V(t) dt \approx \Delta t \cdot V(t + \frac{\Delta t}{2}) + O(\Delta t^3). \quad (4.10)$$

L'opérateur chronologique de Dyson implique que les opérateurs seront appliqués sur la fonction d'onde en commençant par celui de droite. Il est important de noter que ces méthodes sont des approximations dont le terme d'erreur d'ordre inférieur est proportionnel à  $\Delta t^3$ . Il n'est pas ici question d'un terme d'erreur *égal* à  $\Delta t^3$ , mais bien d'une dépendance de l'erreur avec l'incrément: pour un incrément dix fois plus petit, l'erreur introduite par l'approximation sera 1000 fois plus petite. Comme pour l'incrément  $\Delta x$ ,  $\Delta t$  doit être suffisamment petit pour rendre l'erreur d'approximation négligeable (un bon critère est de respecter  $\Delta t \frac{\partial V(t)}{\partial t} \ll V(t)$ , qui correspond physiquement à ce que les

éléments de la matrice des potentiels soient considérés constants sur l'intervalle  $\Delta t$ ), mais pas trop petit puisque le temps de calcul nécessaire à la propagation en dépend.

Ayant défini le propagateur, il est maintenant possible de représenter l'évolution du système, du temps  $t$  au temps  $t + \Delta t$  par

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + \Delta t) = & \left[ \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K}\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar} V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right) \right. \\ & \times \left. \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K}\right) + O(\Delta t^3) \right] \Psi(x, t) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Il ne faut pas perdre de vue que  $\Psi(x, t + \Delta t)$  est *approximée* par cette formule, lorsqu'on laisse tomber le terme  $O(\Delta t^3)$  et que cette erreur est accumulée à chaque étape de la propagation. On assume l'erreur comme étant inférieure à la précision désirée (voir section 4.2) et on peut poser

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \left[ \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K}\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar} V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right) \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K}\right) \right] \Psi(x, t). \quad (4.12)$$

Pour propager le système sur un intervalle de temps  $\tau$ , il est nécessaire d'effectuer  $n_t = (\tau/\Delta t) - 1$  propagations successives d'un incrément  $\Delta t$ .

$$\Psi(x, \tau) = \left[ \prod_{n=1}^{n_t} U(t + n\Delta t) \right] \Psi(x, 0) \quad (4.13)$$

Cette façon de procéder représente  $n_t$  étapes de trois opérateurs. Il existe une façon simple d'alléger ce processus: si on considère deux étapes successives de propagation,

$$\Psi(x, t + 2\Delta t) = e^{A/2} e^B e^{A/2} e^{A/2} e^B e^{A/2} \Psi(x, t) \quad (4.14)$$

(les opérateurs ont été simplifiés pour alléger la représentation) on remarque que les termes en  $e^{A/2}$  sont répétés "au milieu" et que, étant indépendants du temps (ils dépendent seulement de l'*incrément*  $\Delta t$ ), ils peuvent être rassemblés en une seule opération pour  $n_t - 1$  étapes de propagation et l'évolution du système sera décrite par un produit de deux opérateurs plutôt que trois

$$\Psi(x, \tau) = \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K}\right) \times \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar} V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right)$$

$$\begin{aligned} & \times \left[ \prod_{n=1}^{n_t-1} \exp \left( -\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{K} \right) \times \exp \left( -\frac{i\Delta t}{\hbar} V \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right) \right] \\ & \times \exp \left( -\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K} \right) \times \Psi(x, 0) \end{aligned} \quad (4.15)$$

La description des propagations cinétique et du potentiel est présentée aux sous-sections suivantes.

#### 4.1.1 Propagateur cinétique.

Comme le propagateur cinétique est diagonal

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2}{\partial x^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

on peut se débarrasser des dérivées partielles en utilisant les propriétés de la transformée de Fourier. Si on formule la première étape de la propagation

$$|f_0\rangle = \exp \left( -\frac{i\Delta t}{2\hbar} \hat{K} \right) \times |\Psi_0\rangle \quad (4.17)$$

d'une manière discrète [38]

$$|f_0\rangle = \sum_{\mu} |k_{\mu}\rangle \exp \left[ \frac{-i\Delta t \hbar k_{\mu}^2}{4m} \right] \langle k_{\mu} | \Psi_0 \rangle. \quad (4.18)$$

et qu'on utilise la propriété de la base complète formée par la discrétisation en  $x$ :

$$\begin{aligned} \sum |x_n\rangle \langle x_n| &= 1 \\ |f_0\rangle &= \sum_{\mu} |k_{\mu}\rangle \exp \left[ \frac{-i\Delta t \hbar k_{\mu}^2}{4m} \right] \sum_n \langle k_{\mu} | x_n \rangle \langle x_n | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

on remarque que la dernière somme,  $\sum_n \langle k_{\mu} | x_n \rangle \langle x_n | \Psi_0 \rangle$ , représente la transformée de Fourier de  $\langle x_n | \Psi_0 \rangle$ , soit  $\Psi(k, 0)$  et que les premiers termes correspondent à la transformée de Fourier inverse qui retournera le système  $\Psi$  modifié par le propagateur. L'usage des transformées de Fourier permet de transformer un opérateur dépendant de dérivées



secondes, en espace  $x$ , en une simple multiplication, dans l'espace réciproque  $k$ . Il devient évident, du point de vue algorithmique, que les opérations de propagation cinétique sont plus avantageusement réalisées par transformée de Fourier rapides (FFT). Ainsi, avec les sous-routines d'algèbre linéaire conventionnelles, une multiplication de matrices  $N \times N$  prend un temps de calcul linéaire en  $N^2$ , tandis que les sous-routines de FFT sont linéaires en  $N \times \log_2 N$ .

#### 4.1.2 Propagateur potentiel.

La seconde étape de propagation débute par le propagateur potentiel, qui est de la forme

$$\exp \left[ -\frac{i\Delta t}{\hbar} V(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] \quad (4.20)$$

pour lequel on peut séparer la matrice des potentiels en deux composantes: une ne contenant que les potentiels proprement dits (indépendants du temps) appelée  $V_0$  et l'autre contenant tous les couplages dépendants du temps, appelée  $V'(t + \frac{\Delta t}{2})$

$$V(t + \frac{\Delta t}{2}) = V_0 + V'(t + \frac{\Delta t}{2})$$

$$V(t + \frac{\Delta t}{2}) = \begin{bmatrix} E_1^0(r) & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0(r) & 0 \\ 0 & 0 & E_3^0(r) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{1,2} & \mu_{1,3} \\ \mu_{1,2} & \mu_{2,2} & 0 \\ \mu_{1,3} & 0 & \mu_{3,3} \end{bmatrix} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad (4.21)$$

Cette séparation suggère une factorisation des opérateurs  $V_0$  et  $V'(t + \frac{\Delta t}{2})$  identique à celle qui a mené à l'équation 4.11:

$$\begin{aligned} \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{\hbar} V(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] &= \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{2\hbar} V_0 \right] \times \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{\hbar} V'(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] \\ &\times \exp \left[ -\frac{i\Delta t}{2\hbar} V_0 \right] + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (4.22)$$

La diagonalisation de  $V'$ , sans le terme du champ  $\vec{\mathcal{E}}(t + \frac{\Delta t}{2})$ , est effectuée au début de la propagation avec l'aide d'une matrice unitaire  $U$  telle que

$$D = UV'U^\dagger \quad (4.23)$$

de façon à ce que la dépendance en temps soit multipliée par  $D$  à chaque pas

$$\exp \left[ V'(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] = U^\dagger \exp \left[ D \cdot \vec{\mathcal{E}}(t + \frac{\Delta t}{2}) \right] U \quad (4.24)$$

et la propagation peut être effectuée simplement par multiplication des éléments diagonaux avec les fonctions d'onde des états correspondants.

## 4.2 Analyse de l'erreur: caractère déterministe de l'algorithme.

Étant donné que plusieurs informations extraites des simulations numériques quantiques sont généralement impossible à obtenir expérimentalement, les erreurs de propagation sont très difficile à quantifier. Le but de la présente section est de définir les étapes à effectuer pour assurer que les erreurs numériques qui sont inévitables, et les erreurs de propagation soient minimisées en deçà d'un critère de précision choisi.

### 4.2.1 Minimisation des erreurs de propagation.

Il a été démontré à la section 4.1 que l'opérateur de propagation utilisé était une approximation du 3<sup>e</sup> ordre en  $\Delta t$  mais qu'aucune méthode ne permettait de convertir cette valeur relative en valeur absolue. Le seul moyen de maximiser <sup>4</sup> ce terme, mis à part le critère  $\Delta t \frac{\partial V(t)}{\partial t} \ll V(t)$ , est de simuler plusieurs fois le même système soumis aux mêmes contraintes (à l'intensité de radiation la plus élevée qu'il sera nécessaire de simuler, pour s'assurer d'une représentation correcte des hautes énergies) et de comparer la dépendance de l'état final avec la valeur de  $\Delta t$ . Pour ce projet, le spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation a été comparé graphiquement et les probabilités de dissociation de

---

<sup>4</sup>On choisira la valeur maximale de  $\Delta t$  qui offrira le degré de précision choisi de façon à réduire le temps de calcul.

chacun des trois états ont été comparées, avec une précision arbitraire de 7 chiffres significatifs. L'analyse graphique permettait de vérifier que la position des pics était constante et totalement indépendante du pas de propagation, donc que l'énergie n'en dépendait pas. Pour une simulation de 30 périodes de  $34,33 \times 10^{-15}$  s (la période fondamentale du laser CO<sub>2</sub>), soit 1029,9 fs <sup>5</sup>, et à une intensité laser de  $1,0 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, une valeur de  $\Delta t = 0,006866$  fs, soit 1/5000 de période, a été utilisée. Comme les probabilités de dissociation seront présentées à 3 chiffres significatifs, les erreurs dues au propagateur seront considérées non significatives.

#### 4.2.2 Représentation du système sur une grille.

Lors de la présentation de la méthode numérique de propagation par transformée de Fourier, il a été démontré que l'énergie maximale du système était dépendante de l'incrément spatial  $\Delta x$  et que la résolution (le plus petit  $\Delta k$  observable) était fonction du nombre de points, donc de la dimension de la grille. L'optimisation du paramètre  $\Delta x$  a été effectuée d'une façon identique à celle du paramètre  $\Delta t$ : une fois un incrément temporel choisi, plusieurs simulations du même phénomène ont été réalisées à des  $\Delta x$  différents et l'incrément le plus grand satisfaisant aux critères décrits à la sous-section 4.2.1 fut retenu. Toujours pour une simulation de 1029,9 fs, à une intensité de  $1,0 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, l'incrément choisi est de 0,015 Å, et la grille est composée de 32768 points, pour une longueur totale de 491,5 Å. La valeur de  $\Delta x$  choisie permet de représenter une énergie maximale de 95 eV à une résolution de 0,011 eV, ce qui est amplement suffisant considérant que l'énergie d'un photon, à  $10,3 \mu m$ , est de 0,12 eV (la résolution est de 1/10 de photon) et que 95 eV représente l'absorption de 793 photons.

Malgré une dimension de 491,5 Å, il est toujours possible que des fragments très éner-

---

<sup>5</sup>une femtoseconde, fs= $10^{-15}$  s

gétiques atteignent l'extrémité de la grille. Dans ce cas, l'algorithme de propagation cause la réflexion du paquet d'onde incident et son interférence avec le reste de la fonction d'onde rend impossible l'étude de l'énergie cinétique par l'introduction d'impulsions négatives à grande distance. Pour remédier à ce problème de réflexion, il est nécessaire d'appliquer un potentiel absorbant aux derniers points de la grille. Ce potentiel n'est, en fait, qu'une fonction du type  $\cos^2(x - x_t)$  qui sera égale à 1 avant une distance  $x_t$  et qui diminuera doucement jusqu'à 0 à la fin de la grille. Cette fonction est multipliée à la fonction d'onde à chaque pas de propagation. La pente du potentiel absorbant ne doit pas être trop douce, pour éviter d'absorber plus qu'il n'en faut, ni trop abrupte, ce qui causerait une réflexion des paquets d'onde. La fonction d'absorption utilisée commence à absorber sur les premiers 15/16 de la grille et atteint son "taux d'absorption" maximal (*i.e.* la valeur 0) au dernier point de la grille. Elle a la forme analytique suivante

$$V_{\text{abs}} = \begin{cases} 1 & x < x_t \\ \cos^2(x - x_t) & x \leq x_t. \end{cases} \quad (4.25)$$

Pour une grille de 491,5 Å, l'absorbeur laisse 461 Å libre aux produits de dissociation. Sur les 30 derniers Å il y a absorption complète des paquets incidents, ce qui annihile les possibilités d'interférences nuisibles de paquets réfléchis avec le flux de dissociation. Une analogie à l'utilisation d'un absorbeur est de simuler, dans le cas précis de la photodissociation de  $\text{HCl}^+$ , l'action d'une plaque à micro-canaux (*microchannel plate*) qui absorbe tous les produits chargés extraits de la chambre à vide et mesure leurs positions et leur énergies. L'extraction, par un champ électrique statique, des produits ionisés réduit au minimum les chances de collisions entre les particules et permet donc à l'expérimentateur de traiter un nuage presque parfait de particules non-intéragissantes.

Dans le cas où le paquet d'ondes dissocie avec suffisamment d'énergie pour atteindre la zone d'absorption avant la fin du pulse, la norme diminuera de façon correspondante au flux de "matière" qui s'échappe de l'espace défini par la grille. Sachant que la fonction

d'onde est normalisée à 1,00 avant le début de la propagation, il est facile de détecter toute absorption de paquet d'ondes en suivant l'évolution temporelle de la norme (la fonction d'onde est intégrée à chaque période du laser). Tout problème d'unitarité de la méthode de propagation (présentée à la section 4.1) peut être évité en propageant le système une fois, avec un certain ensemble de paramètres (incréments  $dx$ ,  $dt$ , nombre de points de la grille, ...) sans champ laser et en s'assurant que la norme est conservée. Il devient évident que toute perte de norme correspond alors à l'absorption de paquets d'ondes à l'extrémité de la grille et non à un problème d'ordre computationnel.

#### 4.2.3 Erreurs d'arrondi ou de troncation.

Parmi les erreurs systématiques inhérentes à l'utilisation d'un ordinateur digital, en comparaison à la résolution analytique d'un problème, il en existe une qu'il est impossible de contrôler: c'est l'erreur d'arrondi (sur certains ordinateurs, elle est appelée erreur de troncation). Il est clair que la précision qu'un ordinateur peut associer à une valeur réelle <sup>6</sup> dépend de la façon dont il la représente en mémoire. Les ordinateurs RISC System/6000 d'IBM, conformes aux standards IEEE, effectuent toujours une opération "exactement" et arrondissent le résultat par la suite de façon à ce qu'il puisse être représenté dans le nombre de bits prescrit. C'est une erreur d'arrondi et elle survient de façon statistique. Sur les ordinateurs qui ne se conforment pas aux standards IEEE, la réponse est toujours tronquée, c'est à dire que le résultat obtenu surestimera toujours la mantisse. C'est une erreur de troncation.

Par exemple, avec le AIX XL FORTRAN Compiler/6000 (version 2.2), l'utilisation du

---

<sup>6</sup>Les entiers ne seront pas traités dans cette section, puisqu'ils ne sont utilisés que comme compteurs de boucles, et que les opérations arithmétiques sont exactes, tant et aussi longtemps que le compteur ne dépasse pas *Maxint*, le plus grand entier existant, soit 2 147 483 648 [39].

type “real\*8” (représenté sur 8 octets, appelé aussi réel “double précision”) garanti une précision de 15 décimales et la représentation des valeurs se situant entre, approximativement,  $-1,797693 \times 10^{308}$  et  $1,797693 \times 10^{308}$  avec comme valeur minimale non-nulle  $2,225074 \times 10^{-308}$  [39]. Selon le programme MACHAR, tiré de *Numerical Recipes* [33], la précision point-flottant d’un ordinateur RISC System/6000 modèle 375 (et d’un modèle 530) est de  $0,22204 \times 10^{-15}$ . Si on assume le cas le plus pessimiste où l’erreur se comporte d’une manière non statistique et que chaque opération est sur-évaluée (ou sous-évaluée), on peut admettre qu’un résultat considéré convergent à 7 décimales (différence  $\leq 10^{-7}$ ) pourra impliquer, au maximum,  $5 \times 10^8$  opérations. Si, par contre, l’erreur s’accumule d’une façon statistique, l’erreur point-flottant s’accumulera comme la racine du nombre d’opérations et on pourra admettre un calcul de  $2,5 \times 10^{17}$  opérations. Il est bon de spécifier que le principe idéal d’erreur d’arrondi survenant statistiquement n’est pas réaliste, pour des raisons algorithmiques, et que trop souvent, l’erreur correspondra à une erreur de troncation, même sur des ordinateurs respectant le standard IEEE. Ce phénomène peut être observé en effectuant le calcul de la série

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \dots$$

qui, soit dit en passant, est un bel exemple de série uniformément convergente. Si, par exemple, il est nécessaire de calculer  $e^{-10}$ , le cinquième terme de la série sera égal à

$$\frac{x^4}{4!} = \frac{10\,000}{24} \approx 416,\bar{6}$$

et la valeur des termes successifs sera, alternativement négative et positive, de plus en plus grande. Sachant que la valeur de  $e^{-10}$  est approximativement  $4,5 \times 10^{-5}$ , il est clair que le calcul de cette série se transformera rapidement en une succession d’additions d’erreurs de troncation et/ou d’arrondi [40].

Dans le cas précis où un calcul de 1029,9 fs est propagé à toutes les 0,006866 fs, il s’effectue 150000 boucles lesquelles, pour respecter la limite des (environ)  $10^8$  opérations

pourraient impliquer quelques 3000 opérations mathématiques (dans le cas le plus pessimiste). En exprimant les résultats à quatre chiffres significatifs, il est possible de négliger complètement ce type d'erreurs.

### 4.3 Exactitude des résultats.

Les postulats de la mécanique quantique impliquent que la fonction d'onde correspond à une description exacte et complète du système et que toute valeur propre de ce système peut être calculée à partir de la fonction d'onde et de l'hamiltonien. Les expériences, quant à elles, permettent aux chercheurs d'observer les valeurs propres de tout système, dans des conditions bien particulières. Il est donc clair que pour vérifier l'exactitude des résultats de simulations, il faudrait être capable de simuler *exactement* les conditions expérimentales, dont toutes les irrégularités inhérentes aux systèmes non-idéaux et aux problèmes de prises de mesures. La théorie, par ses qualités intrinsèques, simplifie autant le problème en permettant d'utiliser et de calculer des propriétés d'une précision (presque) infinie qu'il ne le complique en ne permettant pas de simuler des conditions expérimentales réelles. Par exemple tout laser, aussi monochromatique qu'il soit, possède une largeur de bande non négligeable tandis que la simulation de ce laser implique que la variable longueur d'onde soit connue exactement.

Il devient donc clair qu'aussi quantitatifs soient les résultats qui seront présentés, l'idée générale qui soutient la collaboration expérience – simulation est de donner, qualitativement, une explication à un phénomène en ayant la possibilité de calculer toutes les valeurs propres de tous les observables en tout temps *durant* l'expérience, ou de suggérer de nouvelles voies de recherche lors de l'observation de phénomènes inusités. L'exactitude des résultats est donc nécessaire lors de la comparaison, mais n'est pas quantifiable étant donné l'impossibilité de définir une erreur expérimentale, en théorie. Il sera convenu que

des résultats seront exacts quand ils corroborent les observations expérimentales: ce qui dépend exclusivement de la qualité de l'hamiltonien et de la fonction d'onde initiale, soit du réalisme du modèle.

#### 4.4 Notes sur le calcul de la fonction d'onde initiale.

Dans la sous-section 4.1.1, il est mentionné que la première étape de la propagation s'effectue comme

$$|f_0\rangle = \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2\hbar}K\right) \times |\Psi_0\rangle.$$

Le choix d'une fonction pour représenter l'état initial du système peut sembler trivial, mais il en est tout autre lorsqu'il est nécessaire de représenter *exactement*  $\text{HCl}^+$  issu de l'ionisation de  $\text{HCl}$ .

La radiation utilisée par Corkum et ses collaborateurs [3] avait une longueur d'onde de  $10,3 \mu\text{m}$  et correspondait à l'excitation fondamentale d'un laser  $\text{CO}_2$  (infra-rouge). À cette longueur d'onde, le photon a une énergie de  $0,12 \text{ eV}$ . L'ion sera donc créé après absorption d'un minimum de 106 photons, correspondant à l'énergie d'ionisation de  $\text{HCl}$  en  $\text{HCl}^+$  qui est de  $12,74 \text{ eV}$  [3]. Toujours selon la même référence, l'intensité de radiation minimale pour observer l'ionisation de  $\text{HCl}$ , le seuil d'ionisation, se situe autour de  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . À cette intensité il est possible que l'ionisation de la molécule se produise par l'absorption d'un nombre très variable de photons et l'énergie de l'ion formé devient presque impossible à quantifier. De plus, une grande quantité de niveaux vibrationnels peut être peuplée. À des intensités supérieures, l'excitation vibrationnelle sera différente puisque le nombre de photons absorbé sera plus grand (cas typique d'ATI, *Above Threshold Ionization*: ionisation au dessus du seuil [41]).

Il devient évident qu'une représentation juste de l'état initial de  $\text{HCl}^+$  (qui est en fait



un intermédiaire dans le processus de dissociation de HCl) devrait être constituée d'une superposition de plusieurs états, dépendante de l'intensité de la radiation. Puisqu'il est impossible de déterminer exactement le nombre de photons impliqués dans l'ionisation de HCl en  $\text{HCl}^+$ , on ne peut prédire l'énergie finale du paquet d'ondes. De plus, il est probable que des molécules se situant à des endroits différents dans la tache focale du laser, ou orientées de façon arbitraire par rapport au laser, subissent des intensités différentes et génèrent des ions excités différemment. Alors, étant donné l'impossibilité de déterminer expérimentalement les populations des états vibrationnels sur l'échelle de temps à considérer (*i.e.* pendant le pulse), il sera assumé que  $\text{HCl}^+$  constituera le départ du processus de dissociation et qu'il est dans son état fondamental  $X^2\Pi$  au niveau vibrationnel  $\nu = 0$ . Cette hypothèse est justifiable, sachant que le processus d'ionisation de HCl à haute intensité serait suffisamment rapide pour transférer le paquet d'ondes initial de HCl à  $\text{HCl}^+$ . En assumant que les courbes de potentiel soient relativement semblables (même longueur caractéristique et distance internucléaire d'équilibre), l'état propre  $\nu = 0$  de HCl pourrait ressembler à l'état correspondant de  $\text{HCl}^+$ .

La fonction d'onde initiale a été calculée avec l'algorithme Numerov [42] (aussi appelé méthode de Cowling) qui consiste en une méthode de résolution récurrente qui permet d'intégrer des équations différentielles partielles de degré deux à partir de valeurs frontières bien définies. L'équation de Schrödinger est aisément soluble par cette méthode pour des potentiels à deux points tournant (l'algorithme est instable pour des potentiels à plus de deux points tournant). La méthode de résolution est simple: l'équation de Schrödinger est intégrée pour une valeur d'énergie préalablement fixée, à partir de deux bornes  $x_{\min}$  et  $x_{\max}$  où la fonction d'onde est assumée nulle (conditions aux frontières). Les bornes doivent être situées à l'extérieur des points tournant du potentiel, dans la zone classiquement interdite. L'intégration est effectuée simultanément de  $x_{\min}$  vers de plus grandes valeurs de  $x$  (soit vers la droite) et de  $x_{\max}$  vers la gauche: deux fonctions sont donc calculées,  $\Psi_<$  (intégrée vers la droite) et  $\Psi_>$  (intégrée vers la gauche). Les dérivées

premières des deux fonctions sont comparées en un point défini de la grille, le point tournant de droite (choisi arbitrairement et dénoté  $x_m$ ). Cette procédure est effectuée pour toutes les valeurs d'énergie comprises entre le "fond" du potentiel et l'asymptote de  $x \rightarrow \infty$ . La première (et plus petite) valeur d'énergie qui assure

$$\left. \frac{d\Psi_{<}}{dx} \right|_{x_m} - \left. \frac{d\Psi_{>}}{dx} \right|_{x_m} = 0$$

est choisie comme valeur propre  $E_{\nu=0}$  et les fonctions correspondantes sont la fonction propre  $\Psi_{\nu=0}$ . S'il est nécessaire de calculer les fonctions propres des autres états vibrationnels, l'itération sur les valeurs d'énergie est continuée et la valeur de  $\nu$  est incrémentée à chaque fois qu'une fonction propre est détectée. Il est important de noter que l'algorithme est extrêmement sensible au choix de l'incrément en énergie, puisqu'il assure de ne pas sauter d'énergies propres. Malgré que cette méthode soit plus fastidieuse que le simple choix d'une solution analytique de l'état stationnaire concerné, elle permet d'obtenir une fonction d'onde réellement fonction propre du potentiel utilisé, surtout dans le cas où des discrétisations issues de calculs *ab initio* sont préférées au potentiel de Morse.

#### 4.5 Représentation du laser: enveloppe du pulse.

Comme il a été mentionné à la section 4.3, la valeur des résultats d'une simulation est directement relié au réalisme du modèle utilisé. Dans le cas présent, le choix des paramètres caractérisant le pulse laser sera des plus important, considérant que le calcul des propriétés dépendantes du temps sera comparé à des résultats expérimentaux. Les conditions expérimentales suggèrent une enveloppe de pulse <sup>7</sup> de forme gaussienne

---

<sup>7</sup>L'enveloppe est la distribution temporelle de l'intensité du laser: c'est la forme du train d'onde. La fonction est initialement nulle, atteint l'intensité maximale (la valeur 1) selon une fonction définie et retombe à zéro à la toute fin du pulse.

possédant une largeur à mi-hauteur (*FWHM, Full Width at Half Maximum*) égale à la moitié du temps total. Le champ électromagnétique total doit avoir une aire totale de zéro (*zero area pulse*), *i.e.* doit contenir un nombre entier de périodes.

Numériquement, le choix d'une enveloppe de pulse n'est pas aussi simple que de reproduire l'enveloppe expérimentale. En effet, la fonction gaussienne, n'est pas nulle pour  $t = 0$ , ni pour  $t = t_{\max}$ : elle a un comportement asymptotique. Cette particularité en fait un choix peu efficace numériquement, puisqu'elle peut induire des effets indésirables causés par les discontinuités initiale et finale. Pour contourner le problème, il est possible de jumeler une enveloppe gaussienne à des fonctions trigonométriques aux début et à la fin du pulse, mais cette méthode est complexe et fastidieuse à programmer. Un bon choix tant du point de vue de la simplicité de programmation que de la correspondance avec l'expérience est une enveloppe de type  $\sin^2(\pi t/\tau)$ , pour laquelle  $\tau$  sera la longueur totale du pulse. Cette fonction est suffisamment semblable à la fonction gaussienne pour bien imiter les conditions expérimentales et elle ne possède pas les défauts inhérents au caractère asymptotique de la fonction gaussienne. Le principal inconvénient de la fonction en  $\sin^2$  est d'élargir l'enveloppe, c'est-à-dire d'en accroître la largeur à mi-hauteur, et de créer ainsi un phénomène d'amincissement de bande, *i.e.* de réduire la variation des fréquences. Ce phénomène est issu du principe d'incertitude <sup>8</sup> et est observable en calculant la transformée de Fourier de l'enveloppe laser.

L'enveloppe utilisée dans les calculs qui seront présentés est de la forme  $\sin^2(\pi t/\tau)$  avec  $\tau = 1029,6$  fs, le pulse correspondant à un "train d'onde" de 30 périodes du laser CO<sub>2</sub>. Le pulse expérimental durait 2,5 ps [3], mais pour des raisons d'efficacité computationnelle, un pulse plus court a dû être utilisé. L'étude des résultats de la dissociation en fonction du temps indiquera si la réduction de la longueur de pulse a affecté ou non le réalisme du modèle: au seuil de dissociation, si tout est dissocié bien avant la fin du pulse, il

---

<sup>8</sup>Une plus faible incertitude sur le temps correspond à une plus grande incertitude sur les fréquences.

sera clair que seule l'intensité maximale de la radiation importe. Un effet important, et malencontreux, serait que les distributions d'énergie soient affectées par le flux de dissociation qui serait évidemment moindre dans le cas de pulses plus longs, puisque plus de temps serait nécessaire pour atteindre l'intensité maximale.

#### 4.6 Énergie cinétique des produits de dissociation.

Pour compléter la description des outils mathématiques utilisés dans l'étude numérique de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$ , il est nécessaire de commenter l'extraction des spectres d'énergie cinétique des produit de dissociation de la fonction d'onde finale. Comme il a été mentionné à la section 4.1, la discrétisation de l'espace sur une grille demande que la représentation du système soit fonction d'une base complète d'éléments  $|x\rangle$  qui, dans l'espace réciproque, correspond à une base formée d'éléments  $|k\rangle$ . De plus, à la section 4.1.1 où est décrite la méthode de propagation cinétique, il est mentionné que la représentation du système dans l'espace  $k$ ,  $\Psi(k, t)$ , est facilement calculable par FFT en tout temps durant la propagation.

Expérimentalement, le spectre d'énergie cinétique est obtenu par analyse de l'impact des fragments de dissociation avec une plaque à micro-canaux. Les fragments de dissociation, pour être détectés par la plaque, doivent être préalablement ionisés et capturés dans le détecteur par un champ électrique statique. L'état de l'ion moléculaire, dans le cas expérimental, correspond à l'état final de la propagation numérique. En plus, il est nécessaire d'analyser *seulement* la population ayant dissocié (*i.e.* dont la distance internucléaire est supérieure à une distance limite). Cette distance limite a été fixée à 7 Å et elle correspond à la distance où les potentiels deviennent constants *et* les moments de transition deviennent nuls; au-delà de cette distance, il peut être assumé qu'un paquet d'onde ne peut ni revenir "en arrière" ni passer à un autre état; c'est une pseudo-

particule <sup>9</sup> libre. Pour assurer que seuls les fragments dont la distance internucléaire est supérieure à 7 Å sont utilisés dans le calcul du spectre d'énergie cinétique, une fonction masque est utilisée. Celle-ci "coupe" toute partie de la fonction d'onde de coordonnée inférieure à 7 Å, et a la forme d'une fonction saut de Heaviside (*Heaviside Step Function*). Il est possible d'utiliser plusieurs types de fonction masque pour éliminer les ions non-dissociés, chacune présentant des avantages et des désavantages. La fonction saut, par sa coupure brusque, induit des déformations de spectre aux hautes énergies et peut dans certains cas masquer la structure de basse probabilité. Dans le cas qui nous concerne, où généralement, toute la population a dissocié à la fin du pulse, la fonction masque utilisée n'a que très peu ou pas d'effet sur la distribution de l'énergie. L'impossibilité de comparer les spectres calculés à des valeurs expérimentales rend très difficile la discrimination des fonctions masque et, étant donné le caractère très qualitatif de l'étude de la distribution d'énergie cinétique dans les différents états, la fonction saut s'avère satisfaisante.

#### 4.7 Rotation et alignement des molécules en champ laser.

Il a été démontré qu'un champ électromagnétique pouvait, par pompage de l'excitation rotationnelle [43, 44], aligner les molécules dans la direction du champ [45, 46, 47]. Des travaux présentement en cours dans le laboratoire du Pr Bandrauk visent à quantifier le degré d'orientation <sup>10</sup> de la molécule HF.

Les calculs effectués lors des simulations de photodissociation de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  ne considéraient pas les rotations, *i.e.* l'ion est considéré fixe et aligné. Des évidences

<sup>9</sup>*Pseudo-particule* indique que c'est le centre de masse qui se déplace par rapport à l'origine de la coordonnée: ce n'est pas une particule au sens propre du terme.

<sup>10</sup>L'alignement des molécules ne concerne que l'angle entre l'axe moléculaire et le champ laser, tandis que l'orientation indique quelle extrémité de la molécule est face au champ, *i.e.* fait la distinction entre 0° et 180°.

expérimentales montrant que les ions moléculaires sont rapidement alignés dans le champ laser, il sera considéré que l'absence de rotations dans le modèle utilisé n'affectera pas, qualitativement, les conclusions relatives aux comparaisons avec l'expérience. Selon les simulations précédentes [43, 44], il est démontré que les rotations déstabilisent les molécules / ions moléculaires: une légère surévaluation des intensités requises pour observer la dissociation sera à considérer.

## CHAPITRE 5

### Présentation des résultats.

Dans le présent chapitre, les probabilités de dissociation seront présentés pour divers types de simulations. Quatre longueurs d'ondes de laser ont été simulées, soit 20,6, 10,3, 5,15 et 1,064  $\mu\text{m}$ . Dans chaque cas, les différentes composantes de la matrice des potentiels ont été négligées à tour de rôle pour en étudier l'effet sur la dynamique de la photodissociation. Chaque section sera donc divisée en trois sous-sections, portant sur des simulations exactes, des calculs considérant seulement les moments de transitions (simulations du groupe de symétrie  $D_{\infty h}$ , sans dipôles) et les simulations d'un oscillateur de Morse (aucun moment de transition, moment dipolaire permanent seul).

Dans le texte, pour permettre une identification aisée des seuils de dissociation, les probabilités totales de dissociation de toutes les simulations sont tracées en fonction de l'intensité de la radiation et les populations de chaque état sont tabulées. Il faut noter que la ligne qui relie les points sur les graphiques de probabilité de dissociation n'a pas de signification physique et n'est tracée que pour faciliter la lecture. Pour des raisons d'espace et de lisibilité, les tableaux de probabilités de dissociation de chaque état de  $\text{HCl}^+$  ne contiennent que les valeurs nécessaires à l'explication qualitative des résultats, soit les valeurs d'intensité près du seuil de dissociation. Dans les tableaux, les décimales sont toutes significatives (voir section 4.2). Les spectres d'énergie cinétique des produits de dissociation de chaque état de  $\text{HCl}^+$  sont présentés <sup>1</sup>, dans le but d'illustrer les hypothèses de dynamique de photodissociation. On les retrouvera à l'annexe 2. Le lecteur est invité à consulter la figure 9 pour se familiariser aux potentiels de l'ion moléculaire

---

<sup>1</sup> Seulement dans les cas où un seuil de dissociation est observé.

$\text{HCl}^+$  et ainsi mieux apprécier la description des spectres. Pour clarifier le choix de certains paramètres, les périodes importantes de  $\text{HCl}^+$  et des différentes radiations, exprimées en fs et en eV (soit l'énergie correspondante), sont présentées au tableau 3.

Tableau 3: Caractéristiques de  $\text{HCl}^+$  et de diverses radiations

	Période (fs)	Énergie (eV)
Vibration de $\text{HCl}^+$ (état $X^2\Pi$ )	13	0,32
Laser Nd:YAG, 1,064 $\mu\text{m}$	3,55	1,16
Laser $\text{CO}_2$ doublé, 5,15 $\mu\text{m}$	17,16	0,24
Laser $\text{CO}_2$ , 10,3 $\mu\text{m}$	34,33	0,12
Laser infra-rouge, 20,6 $\mu\text{m}$	68,67	0,06

## 5.1 Laser $\text{CO}_2$ , 10,3 $\mu\text{m}$ .

Cette section porte exclusivement sur les résultats de simulations de photodissociation de  $\text{HCl}^+$  par un laser  $\text{CO}_2$  opérant à sa fréquence fondamentale, soit 10,3  $\mu\text{m}$ . La première partie traite des résultats de simulations exactes, où tous les moments dipolaires permanents et tous les moments de transition ont été considérés. La deuxième partie porte sur l'effet isolé des moments de transition et la troisième, sur l'effet du moment dipolaire permanent de l'état  $X^2\Pi$ .

### 5.1.1 Calculs exacts.

Des expériences sur la molécule  $\text{HCl}$  ont été réalisées au Conseil National de Recherches du Canada (CNRC) et l'équipe du Dr Corkum a affirmé que le processus de dissociation



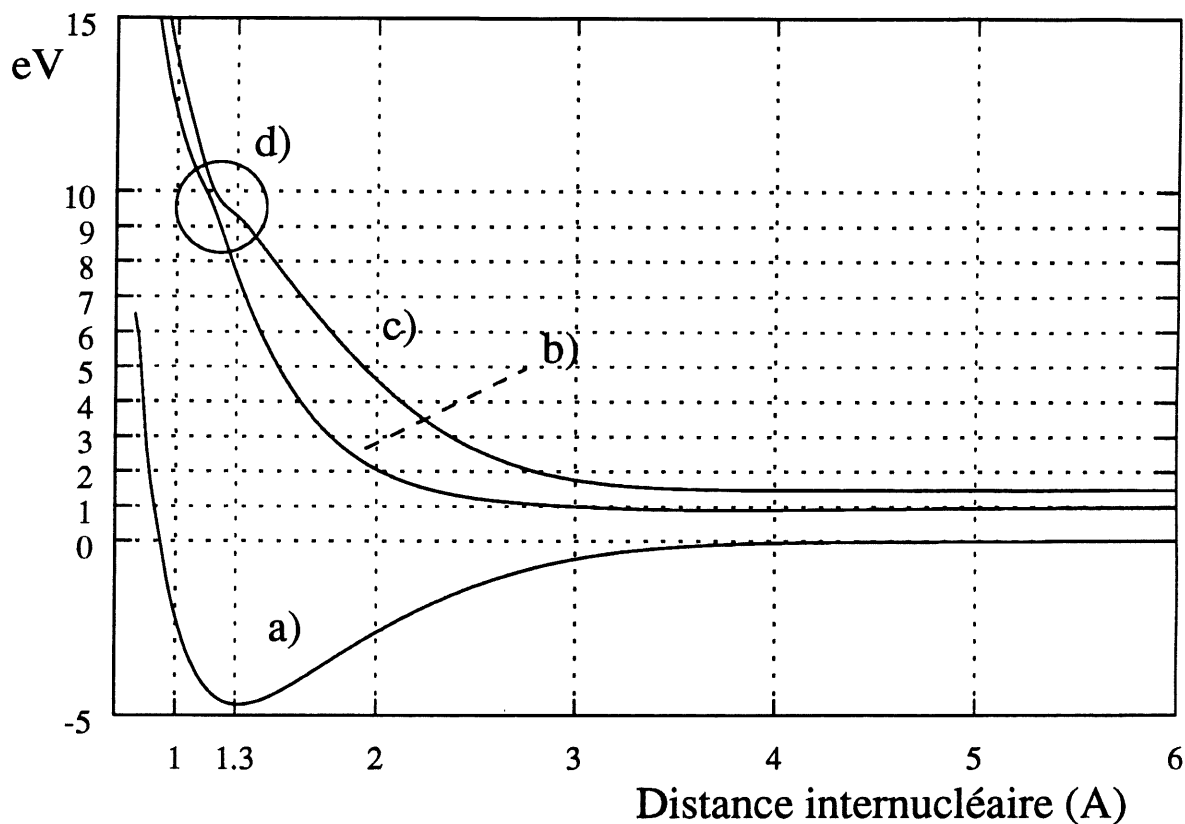


Figure 9: Courbes de potentiel des trois états  $^2\Pi$  de plus basse énergie de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$ . a) état  $X^2\Pi$ , b) état  $(2)^2\Pi$  et c) état  $(3)^2\Pi$ . La distance internucléaire d'équilibre est de 1,3 Å.

La séparation en énergie des limites asymptotiques, par rapport à l'énergie des produits  $\text{H} + \text{Cl}^+(^3\text{P})$  est de 0,990 eV pour l'état  $(2)^2\Pi$  [ $\text{H}^+ + \text{Cl}(^2\text{P})$ ] et de 1,48 eV pour l'état  $(3)^2\Pi$  [ $\text{H} + \text{Cl}^+(^1\text{D})$ ].

Un décroissement adiabatique, noté d) sur la figure, est causé par l'évitement des états  $(2)^2\Pi$ ,  $(3)^2\Pi$  et  $(4)^2\Pi$  (non montré).

multiphotonique débute invariablement par l'ionisation de la molécule [3]:  $\text{HCl} \rightarrow \text{HCl}^+$ . La possibilité de comparer des résultats expérimentaux à des prédictions numériques facilite l'élaboration d'un modèle représentatif du système réel. Ainsi, les calculs ont été réalisés de façon à vérifier le modèle des moments dipolaires permanents, par comparaison du seuil de dissociation <sup>2</sup> simulé avec la valeur expérimentale. Comme il est mentionné dans la référence [3], l'étude du spectre d'énergie des protons devait faire partie d'un projet de recherche futur et les valeurs d'énergie cinétique des produits de dissociation, obtenues par simulations numériques, auraient permis d'assigner la provenance de ces produits (*i.e.* par quel état les produits ont dissocié). La présence du champ résiduel dans la chambre à vide, lors de l'expérience, ionise tout ce qui s'y trouve rendant impossible l'assignation  $\text{H} + \text{Cl}^+$  ou  $\text{H}^+ + \text{Cl}$ .

La figure 10 montre la dépendance de la probabilité de dissociation en fonction de l'intensité du laser et les populations des différents canaux sont présentées au tableau 4. La probabilité de dissociation totale atteint 100 % à une intensité de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , ce qui correspond à la valeur expérimentale de  $7,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . Il ne faut pas perdre de vue qu'une valeur d'intensité mesurée expérimentalement correspond, en fait, à une moyenne sur le temps d'une période de la radiation (une valeur RMS) et non à une valeur maximale comme celle utilisée dans les calculs. L'écart de  $1/\sqrt{2}$  entre les valeurs du champ électrique moyen et maximal se traduit par un facteur 2 dans l'intensité (équation 6.4), ce qui est observé des résultats de simulations. On remarque que la population qui dissocie par l'état  $(3)^2\Pi$  (autour de 0,01) est négligeable par rapport aux deux autres. Ce phénomène s'explique par la dépendance radiale des moments de transition, tracée à la figure 11. Le moment  $\mu_{X,(3)}$  est maximal de 1,5 à 3.0 Å. À de plus grandes distances, c'est le moment  $\mu_{X,(2)}$  qui est le plus fort. La transition  $X^2\Pi \rightarrow (3)^2\Pi$  devrait donc avoir lieu quand le paquet d'onde se situe à de petites distances internucléaires.

---

<sup>2</sup>Cette valeur représente l'intensité de radiation minimale qu'il faut appliquer à l'ion pour observer 100% de dissociation

Dans cette zone, la séparation en énergie (verticale) entre l'état  $X^2\Pi$  et l'état  $(3)^2\Pi$  est énorme: environ 3 eV à 1,5 Å (voir figure 9). Il faut noter qu'une différence de 3 eV correspond à l'absorption de 25 photons, à 10,3  $\mu\text{m}$ . Vers 3 Å, la séparation diminue, mais demeure quand même près du double de la valeur  $X^2\Pi \rightarrow (2)^2\Pi$ . Il est donc clair que la transition  $X^2\Pi \rightarrow (3)^2\Pi$  est défavorisée.

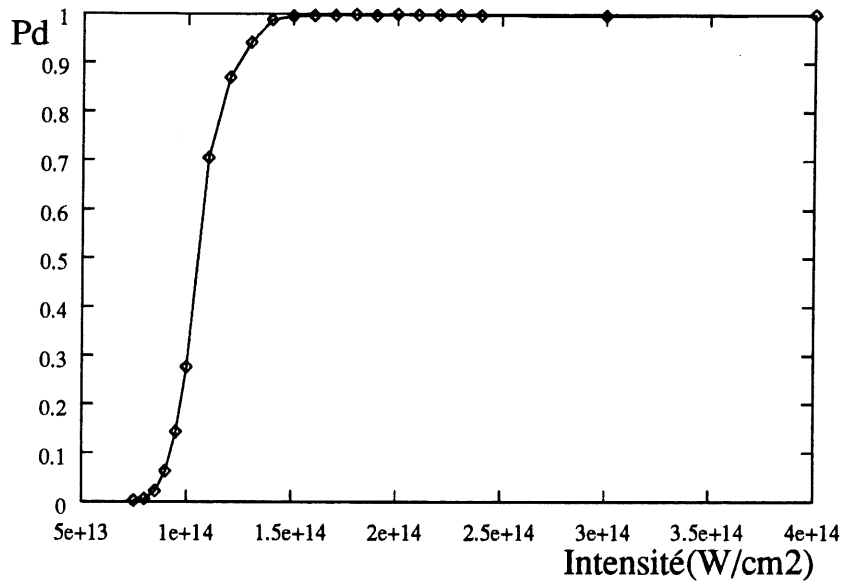


Figure 10: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à 10,3  $\mu\text{m}$ , pour un calcul exact.

On peut observer la présence des transitions verticales (appelées aussi transitions Frank-Condon)  $X^2\Pi \rightarrow (3)^2\Pi$  à la figure 35 où l'énergie des fragments de l'état  $(3)^2\Pi$  s'étend jusqu'à 8-9 eV. Ces énergies proviennent de paquets d'onde débutant la dissociation autour de 1,3 Å sur la courbe de l'état  $(3)^2\Pi$ . Il y a très peu de probabilité aux basses énergies, qui correspondent à des transitions provenant de distances internucléaires supérieures à 2,3 Å, parce que le moment  $\mu_{X,(2)}$  devient suffisamment fort pour favoriser la transition à l'état  $(2)^2\Pi$  (figure 11).

Les populations dans l'état  $(2)^2\Pi$  sont, à des intensités suffisamment hautes pour observer

Tableau 4: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $10,3 \mu\text{m}$ , calcul exact.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$9,0 \times 10^{13}$	0,030	0,032	0,001	0,063
$9,5 \times 10^{13}$	0,063	0,079	0,001	0,143
$1,0 \times 10^{14}$	0,109	0,165	0,003	0,277
$1,1 \times 10^{14}$	0,245	0,451	0,008	0,704
$1,2 \times 10^{14}$	0,216	0,643	0,009	0,868
$1,3 \times 10^{14}$	0,255	0,672	0,014	0,941
$1,4 \times 10^{14}$	0,291	0,685	0,011	0,987
$1,5 \times 10^{14}$	0,311	0,675	0,009	0,995
$1,6 \times 10^{14}$	0,294	0,692	0,010	0,996
$1,7 \times 10^{14}$	0,273	0,713	0,011	0,997

une quantité non négligeable de dissociation ( $I \geq 1,1 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$ ), plus grandes que celles dans l'état  $X^2\Pi$ : respectivement de l'ordre de 0,7 et 0,3. Dans ce cas, une explication peut être obtenue par l'étude des dipôles permanents, présentés à la figure 12. Ainsi, l'état  $X^2\Pi$ , qui dissocie comme  $\text{H}+\text{Cl}^+$ , possède un moment dipolaire permanent très faible tandis que l'état  $(2)^2\Pi$  en possède un très fort.

L'effet du dipôle permanent, qui consiste en un couplage d'un état avec lui-même, favorise l'état  $(2)^2\Pi$  au détriment de l'état  $X^2\Pi$  (son dipôle permanent est 35 fois plus fort). Les populations finales reflètent ce fait puisque quand une transition a lieu vers l'état excité  $(2)^2\Pi$ , le couplage avec le champ est très fort et le paquet d'onde ne peut pas osciller entre les deux états, mais dissocie directement. Le fait que les transitions de  $X^2\Pi$  vers  $(2)^2\Pi$  se produisent à de grandes distances internucléaires est montré par les probabilités aux faibles énergies cinétiques, à la figure 34.

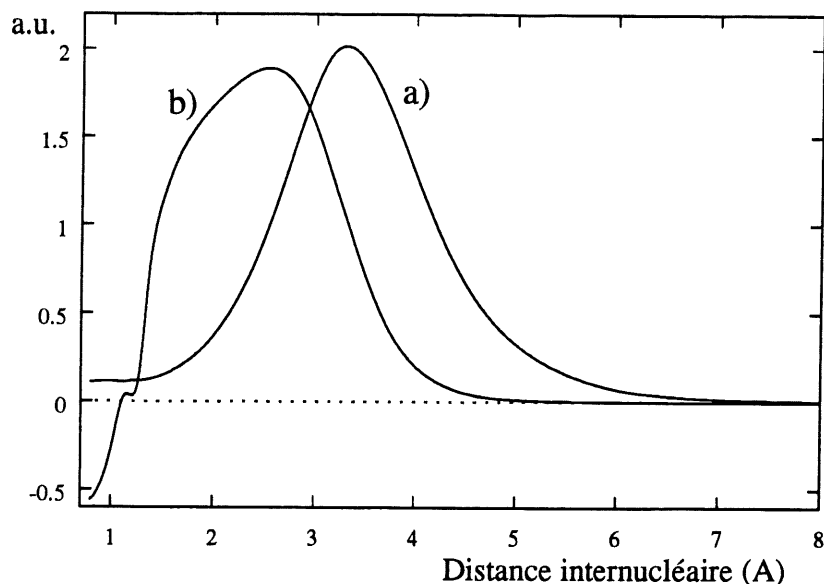


Figure 11: Moments de transition de l'état  $X^2\Pi$  aux deux états excités de plus basse énergie de l'ion moléculaire  $HCl^+$ : a) transition  $X^2\Pi \rightarrow (2)^2\Pi$  et b) transition  $X^2\Pi \rightarrow (3)^2\Pi$ .

Le spectre des produits de l'état  $X^2\Pi$  (figure 33) est plus complexe à analyser à cause de la structure qui ressemble à la superposition de deux phénomènes distincts. Le premier, celui qui décroît linéairement de 0 à 3 eV, correspond à la probabilité d'absorber des photons au delà du seuil [41, 48] (en anglais ATD, *Above Threshold Dissociation*) tandis que le deuxième, ressemblant à une bosse centrée sur (environ) 3,7 eV, serait issu des transitions provenant de l'état  $(3)^2\Pi$ . Ainsi, des paquets d'ondes excités à l'état  $(3)^2\Pi$  à des distances voisines de 2 Å retournent à l'état  $X^2\Pi$ , excité vibrationnellement très près de l'énergie de dissociation et possédant une énergie cinétique correspondant à l'énergie potentielle acquise lors de la transition vers l'état excité. Cette hypothèse provient de l'observation des courbes de potentiel (figure 9) qui montre bien que des paquets d'ondes dissociant de l'état  $X^2\Pi$  avec une énergie cinétique de 3,7 eV peuvent provenir de l'état  $(2)^2\Pi$  à 1,5 Å ou de l'état  $(3)^2\Pi$  à 2 Å. Le cas de l'état  $(2)^2\Pi$  est beaucoup moins probable à cause de la petitesse du moment de transition (figure 11) aux faibles distances

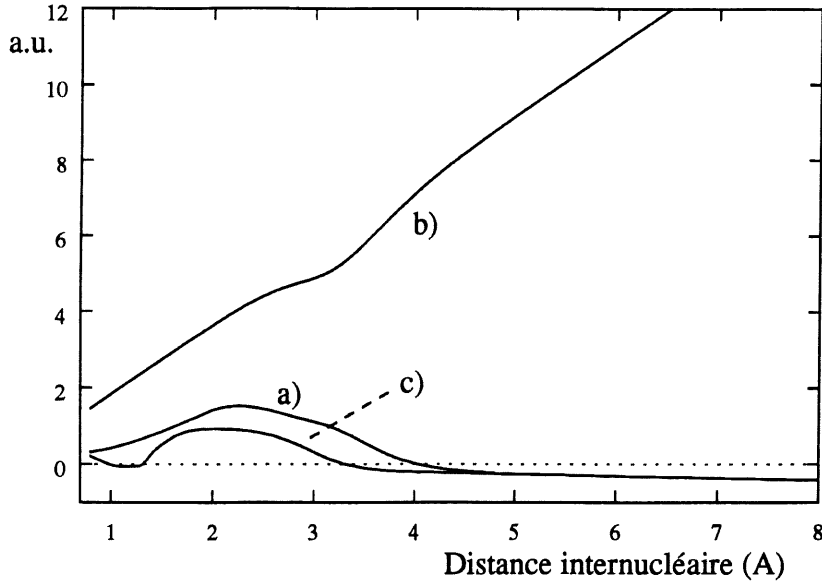


Figure 12: Moments dipolaires permanents des trois états  $^2\Pi$  de plus basse énergie de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$ : a) état  $X^2\Pi$ , b) état  $(2)^2\Pi$  et c) état  $(3)^2\Pi$ .

La limite asymptotique des dipôles permanents des états  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$  est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  et celle de l'état  $(2)^2\Pi$  est de  $35/36 \cdot e\vec{r}$  (voir section 3.3.1).

internucléaires.

Il faut noter que dans les trois spectres précédents, tous les pics dominants<sup>3</sup> sont espacés d'une valeur en énergie égale à l'énergie d'un photon, soit 0,12 eV. Cette observation, typique du phénomène d'ATD, est très courante aux hautes intensités laser, où l'absorption des photons est facile étant donné leur grande densité (voir annexe 1). Pour une discussion complète et générale de ce type de phénomène, voir les références [41, 26, 49].

<sup>3</sup>Beaucoup de petits pics peuvent être confondus avec du bruit numérique, surtout dans le cas de l'état  $(3)^2\Pi$  dont la probabilité de dissociation est faible.

### 5.1.2 Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques.

Cette section reprend les simulations de la section précédente, mais avec la particularité que la matrice des potentiels ne contient aucun élément diagonal dépendant du temps. Cette série de simulations vise à isoler l'effet des dipôles permanents dans le processus de dissociation en faisant une analogie avec les ions moléculaires homonucléaires, *i.e.* en tenant compte des moments de transition électroniques seulement. Étant donné que la simulation d'un ion moléculaire du groupe de symétrie  $D_{\infty h}$  implique que toute excitation vibrationnelle doit se produire par l'intermédiaire d'un état excité ou de l'absorption d'un nombre pair de photons, il est normal de constater à la figure 13 un seuil de dissociation plus élevé que dans le cas précédent, soit autour de  $4,0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

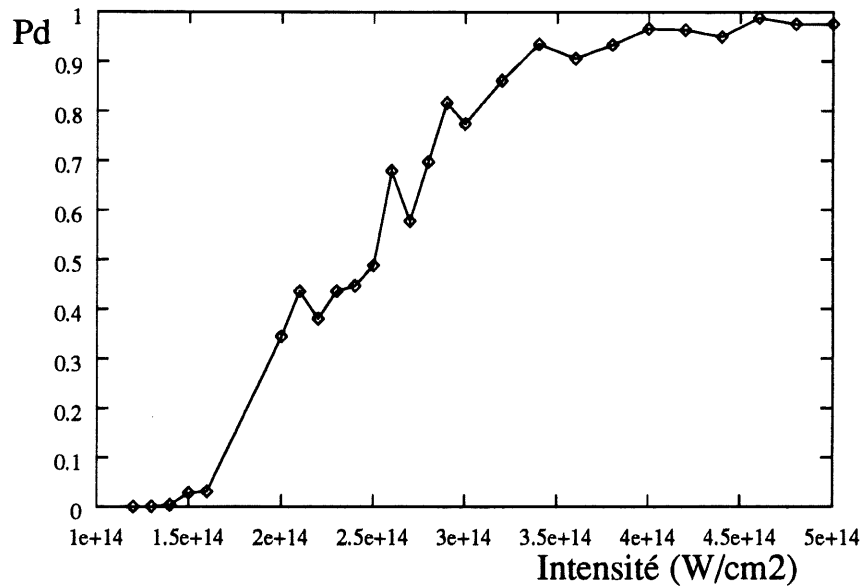


Figure 13: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $10,3 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents, *i.e.* purement électronique.

Un fait surprenant est que les populations de l'état  $X^2\Pi$  (au tableau 5) sont supérieures

à celles de l'état  $(2)^2\Pi$ , respectivement de l'ordre de 0,55 et 0,30. Contrairement au cas précédent où les transitions  $X^2\Pi \rightarrow (2)^2\Pi$  étaient plus probables que les transitions inverses (à cause des dipôles permanents), toutes les transitions peuvent maintenant s'effectuer avec la même probabilité. La plus forte proportion qui dissocie par l'état fondamental provient de paquets ayant été excités à l'état  $(2)^2\Pi$  à de courtes distances internucléaires, accumulé une grande quantité d'énergie cinétique en dissociant, mais retourné à l'état  $X^2\Pi$  en passant dans la zone de moment de transition maximal (voir figure 11). L'étude des spectres d'énergie cinétique obtenus au seuil de dissociation permet de corroborer cette affirmation. Des figures 36 et 37, on observe que l'énergie maximale des produits de l'état  $X^2\Pi$  est inférieure à celle de l'état  $(2)^2\Pi$  et que peu de produits de l'état excité ont une faible énergie: ceci indique que les paquets trop rapides pour retomber à l'état fondamental dissocient par l'état  $(2)^2\Pi$ . Les paquets les plus rapides sont issus de transitions provenant de plus faibles distances internucléaires, donc, selon l'allure des moments de transition, de transitions moins probables: c'est ce qui explique les populations des états  $X^2\Pi$  et  $(2)^2\Pi$ .

Les populations de l'état  $(3)^2\Pi$ , au tableau 5, sont faibles, quoique dix fois plus élevées que dans le calcul exact, soit de l'ordre de 0,08. Puisqu'il est difficile d'exciter vibrationnellement l'état fondamental, il est normal d'observer plus de transitions verticales vers l'état  $(3)^2\Pi$  étant donné que le moment de transition est très fort dans la région des petites distances internucléaires. Malgré ce fait, le sous-système  $X^2\Pi$ - $(2)^2\Pi$  domine largement la dynamique de dissociation. Le spectre de l'état  $(3)^2\Pi$ , à la figure 38, présente des valeurs d'énergie relativement faibles. Ces produits seraient issus de transitions ayant eu lieu dans la région de fort moment de transition, vers 2,5 Å. Cette dernière observation confirme qu'il existe bel et bien une certaine excitation vibrationnelle induite par effet d'absorption-émission. L'allure du spectre d'énergie de l'état  $X^2\Pi$  (figure 36), dont les pics sont espacés de l'énergie de deux photons, confirme l'hypothèse de la dynamique absorption-émission de l'excitation vibrationnelle (l'absorption d'un nombre impair de



Tableau 5: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $10,3 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$2,0 \times 10^{14}$	0,207	0,092	0,045	0,344
$2,5 \times 10^{14}$	0,255	0,175	0,058	0,446
$3,0 \times 10^{14}$	0,455	0,238	0,082	0,774
$3,4 \times 10^{14}$	0,557	0,285	0,092	0,934
$3,6 \times 10^{14}$	0,546	0,274	0,084	0,905
$3,8 \times 10^{14}$	0,564	0,284	0,085	0,933
$4,0 \times 10^{14}$	0,553	0,315	0,097	0,965
$4,4 \times 10^{14}$	0,526	0,345	0,078	0,949
$4,6 \times 10^{14}$	0,572	0,334	0,082	0,988

photons est interdite par symétrie).

### 5.1.3 Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moment de transition électronique.

La sous-section qui suit traite de la simulation d'un oscillateur de Morse (*i.e.* de l'état  $X^2\Pi$  seul) dans un champ laser infrarouge. La légitimité de ce genre de simulation dans le cadre du présent projet est de comprendre le mécanisme de dissociation par excitation vibrationnelle (en anglais, le *ladder climbing process*). Étant donné la symétrie de l'ion  $\text{HCl}^+$  (du groupe  $C_{\infty v}$ , le moment dipolaire permanent de l'état  $X^2\Pi$  est non nul, soit  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances), le couplage avec le champ permet des transitions multiphotoniques quasi-résonantes entre les différents niveaux vibrationnels et cette excitation peut mener à la dissociation de l'ion. Il est bien connu que l'énergie potentielle d'un oscil-

lateur harmonique est quantifiée pour toutes les valeurs de distances internucléaires, mais que l'anharmonicité des vibrations des molécules induit un plafonnement de l'énergie à une valeur déterminée: la somme des énergies des constituants libres.

L'étude des probabilités, au tableau 6, permet de constater que la dissociation n'est pas possible sans la contribution des moments de transition électroniques, puisque le seuil de dissociation n'est jamais réellement atteint, sauf à des intensités extrêmes comme le montre la figure 14. Le résultat de cette série de simulations soutient l'hypothèse qui a été émise à la section précédente, soit que le paquet d'onde dissocie en passant de l'état fondamental à l'état excité durant le processus. Si les moments de transition sont négligés, l'ion moléculaire ne dissocie que peu ou pas du tout. L'effet des très hautes intensités est observé à la figure 14 où la distribution d'énergie cinétique s'étend jusqu'à 7 eV. A des intensités de l'ordre de  $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , il est normal d'observer beaucoup d'ATD, l'excès allant jusqu'à 60 photons.

Le fait que la probabilité de dissociation ne soit pas de 100 %, même à de très hautes intensités, peut être expliqué classiquement en considérant que certaines trajectoires peuvent former des îlots stables dans l'espace de phases [50]. Ces îlots proviendraient de trajectoires oscillant dans le puits, à une fréquence telle que leur mouvement ne serait pas "en phase" avec les oscillations du potentiel <sup>4</sup> et qu'elles ne seraient pas "poussées" vers de hautes énergies. Une explication quantique du même phénomène a été suggérée dans le cadre de l'étude de la dissociation de la molécule HF par radiation résonante [51]. Il est démontré que l'interaction du laser inverse la population du niveau  $\nu = 0$  au niveau  $\nu = 1$ , mais que la dissociation est empêchée parce que les transitions supérieures sont successivement hors-résonances (*i.e.* l'énergie de résonance diminue avec l'augmentation de l'excitation: voir la colonne  $\Delta E$  dans le tableau 10 à la section 5.3). Pour contrer

---

<sup>4</sup>Le modèle du potentiel oscillant, aussi appelé modèle de suppression de barrière modifié, sera décrit à la section 6.2 du chapitre 6.

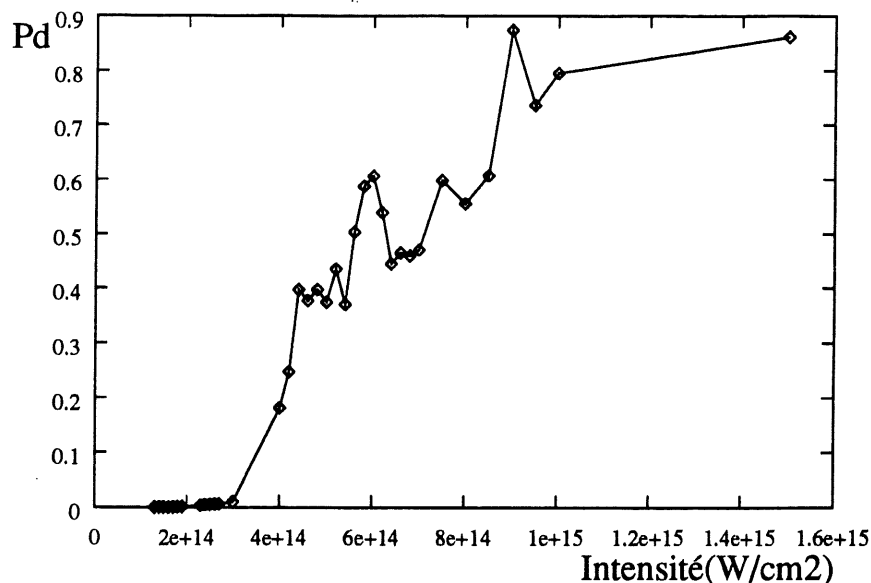


Figure 14: Probabilité de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  à  $10,3 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

cet effet et dissocier la molécule, il a été démontré qu'il fallait pousser l'intensité du laser à des valeurs très élevées (plus de  $1,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , dans ce cas) de sorte que la fréquence de Rabi devienne du même ordre de grandeur que la désintonisation (le *detuning*, en anglais) des transitions successives, ou bien utiliser des impulsions laser "sifflées" (*chirped pulses*) [52, 53]. L'autre mécanisme de dissociation suggéré est l'effet tunnel. Puisque ce mécanisme implique un flux de dissociation constant dans le temps (il ne plafonne jamais), il est clair que la dissociation de  $\text{HCl}^+$  n'est pas dominée par effet tunnel et que ce sont des résonances, correspondant aux îlots stables dans l'espace de phases, qui empêchent la dissociation. L'analogie avec la mécanique classique provient du fait que des populations "quantiques" oscillant entre deux niveaux vibrationnels verront leur énergie se stabiliser, plutôt que croître jusqu'à s'échapper du potentiel, et que le mouvement des trajectoires correspondantes s'apparenterait à celui d'un pendule forcé. La dissociation par effet tunnel survient quand le paquet d'onde peut s'échapper à travers

Tableau 6: Probabilités de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$  à  $10,3 \mu m$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

Intensité ( $W/cm^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	Intensité ( $W/cm^2$ )	$P_d, X^2\Pi$
$4,0 \times 10^{14}$	0,181	$6,0 \times 10^{14}$	0,605
$4,2 \times 10^{14}$	0,248	$6,2 \times 10^{14}$	0,538
$4,4 \times 10^{14}$	0,398	$6,4 \times 10^{14}$	0,605
$4,6 \times 10^{14}$	0,378	$6,6 \times 10^{14}$	0,465
$4,8 \times 10^{14}$	0,398	$6,8 \times 10^{14}$	0,459
$5,0 \times 10^{14}$	0,375	$7,0 \times 10^{14}$	0,470
$5,2 \times 10^{14}$	0,435	$7,5 \times 10^{14}$	0,598
$5,4 \times 10^{14}$	0,371	$8,0 \times 10^{14}$	0,555
$5,6 \times 10^{14}$	0,503	$8,5 \times 10^{14}$	0,607
$5,8 \times 10^{14}$	0,587	$9,0 \times 10^{14}$	0,874

la barrière créée par le champ (voir figure 26), tandis que la dissociation par suppression de barrière n'est possible que quand le puits de potentiel est complètement détruit et que l'énergie initiale de l'oscillateur est supérieure à celle de la barrière. Ainsi, la très grande période d'oscillation de cette radiation ( $34,33$  fs, tableau 3) convient très bien aux modèles de suppression de barrière [3, 24] et les méthodes seront comparées au prochain chapitre.

## 5.2 Laser infra-rouge, $20,6 \mu m$ .

Cette section a pour but de confirmer les résultats obtenus pour les simulations de  $10,3 \mu m$ . Comme les deux longueurs d'ondes se situent dans la limite des basses fréquences, les observations obtenues pour le cas à  $10,3 \mu m$  doivent, qualitativement du moins, cor-

respondre à celles du cas à  $20,6 \mu\text{m}$ . Pour les deux cas, l'énergie des photons est bien en deçà de la première excitation vibrationnelle (voir tableau 3).

### 5.2.1 Calculs exacts.

Comme dans le cas à  $10,3 \mu\text{m}$ , la population de l'état  $(3)^2\Pi$  est considérée négligeable et celle de l'état  $(2)^2\Pi$  domine celle de l'état fondamental à de hautes intensités (voir tableau 7). Étant donné que l'énergie des photons est plus faible ( $0,06 \text{ eV}$ ) que celle de la radiation de  $10,3 \mu\text{m}$  ( $0,12 \text{ eV}$ ), le seuil de dissociation est légèrement plus élevé et survient à  $1,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , comme montré à la figure 15.

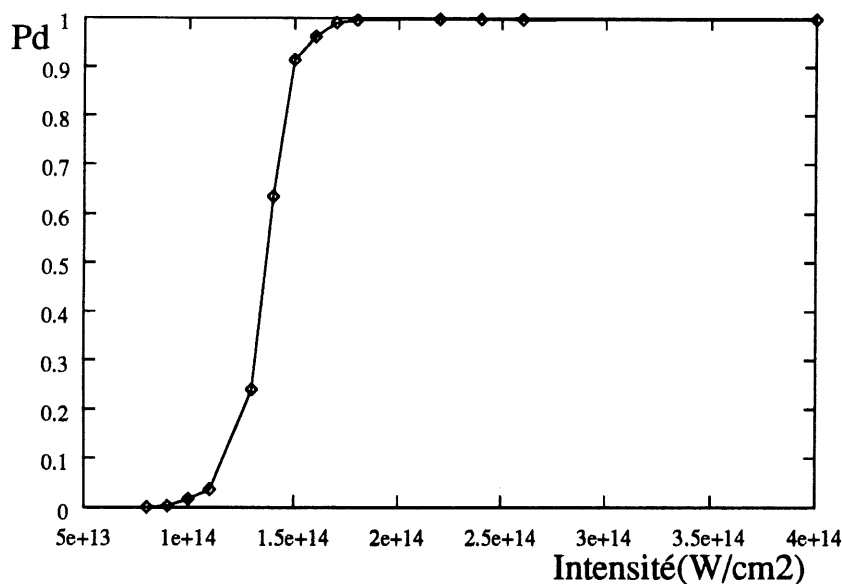


Figure 15: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $20,6 \mu\text{m}$ , pour un calcul exact.

Les spectres d'énergie cinétique des états  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ , retrouvés respectivement aux figures 41 et 42, sont prévisibles et d'interprétation facile. Comme il a été supposé dans le cas de  $10,3 \mu\text{m}$ , l'état  $(3)^2\Pi$  est peuplé par des transitions de type Frank-Condon qui

Tableau 7: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $20,6 \mu\text{m}$ , calcul exact.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$1,3 \times 10^{14}$	0,061	0,177	0,002	0,240
$1,4 \times 10^{14}$	0,182	0,447	0,006	0,635
$1,5 \times 10^{14}$	0,270	0,633	0,010	0,913
$1,6 \times 10^{14}$	0,301	0,648	0,012	0,962
$1,7 \times 10^{14}$	0,266	0,714	0,010	0,990
$1,8 \times 10^{14}$	0,251	0,736	0,009	0,996
$2,2 \times 10^{14}$	0,294	0,695	0,009	0,998
$2,4 \times 10^{14}$	0,273	0,711	0,014	0,998

surviennent à de très faibles distances internucléaires. L'énergie cinétique des produits de cet état, atteignant jusqu'à 14 eV, correspond à des transitions verticales issues de distances plus faibles que la distance d'équilibre. Il faut noter (figure 11) que le moment de transition  $\mu_{X,(3)}$  est nul à (environ) 1,1 Å, mais qu'il est relativement fort à des distances très faibles ( $\approx 0,9$  Å). Une transition verticale, à d'aussi courtes distances, fournit une énergie cinétique phénoménale aux produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$ . Toujours selon les hypothèses de la section précédente, le spectre de l'état  $(2)^2\Pi$  montre de basses énergies caractéristiques des transitions provenant de grandes distances internucléaires, où le moment  $\mu_{X,(2)}$  est à son maximum.

Comme il a été suggéré précédemment, la distribution d'énergie cinétique de l'état  $X^2\Pi$  dépend de deux phénomènes: l'ATD et les transitions provenant de l'état  $(3)^2\Pi$ . Ici, par contre, la distribution n'est pas aussi claire que dans l'exemple précédent et on ne peut pas distinguer de structure nette. Tout ce qu'il est possible d'affirmer, c'est que les

hautes énergies proviennent des paquets d'ondes de l'état  $(3)^2\Pi$  et, comme dans le cas à  $10,3\ \mu\text{m}$ , l'énergie maximale de l'état  $X^2\Pi$  est similaire à celle de l'état  $(3)^2\Pi$ .

### 5.2.2 Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques.

Pour confirmer les hypothèses émises à la sous-section 5.1.2, des modifications au hamiltonien du système ont permis de négliger les contributions nucléaires de la matrice des potentiels. Suivant les prédictions issues de l'étude des simulations exactes, le système s'est comporté de façon qualitativement similaire au cas de  $10,3\ \mu\text{m}$ : selon la figure 16, le seuil survient à une intensité supérieure au cas exact,  $4 \times 10^{14}\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Les données du tableau 8 montrent que la contribution de l'état  $(3)^2\Pi$  est très faible, de même que celle de l'état  $(2)^2\Pi$  qui y est comparable. La population de l'état  $X^2\Pi$  domine largement, avec 75 %, pour une probabilité totale de dissociation de 83 %. Dans ce cas, le seuil de dissociation n'est pas facile à quantifier parce qu'il se produit un plafonnement de la dissociation autour de  $5,0 \times 10^{14}\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Ce comportement a été observé précédemment [51] et est relié à l'existence de résonances dans le processus de dissociation. Ces cas de résonance seront étudiés à l'aide des énergies propres des potentiels habillés dérivés à la section 2.5. Les populations relatives des états  $X^2\Pi$  et  $(2)^2\Pi$  varient avec la hausse de l'intensité de la radiation, favorisant l'état excité aux hautes intensités (figure 16).

À une énergie aussi faible (0,06 eV), il est possible d'observer des transitions (permises) d'un nombre pair de photons entre les états vibrationnels et donc d'exciter l'état fondamental. Cette excitation, à basse intensité, semble amplement forte pour que la dissociation par cet état domine. La figure 43 montre l'énergie cinétique des produits de l'état  $X^2\Pi$ . La majorité de la probabilité se retrouve à une énergie inférieure à 2 eV et correspond au phénomène d'ATD. Sans que la dissociation par les états excités soit

dominante, l'excitation vibrationnelle permet toutefois d'amener le paquet d'onde à des distances de l'ordre de 3 Å et favorise les transitions à l'état  $(2)^2\Pi$ . Le spectre d'énergie des produits de cet état, à la figure 44, montre une forme curieuse: le spectre s'étend jusqu'à 6 eV, mais les probabilités maximales sont groupées entre 1,5 et 3,5 eV, dans une structure quasiment carrée. Ces énergies sont issues des transitions provenant de faibles distances internucléaires, environ 1,5 à 2 Å, ce qui démontre que l'excitation vibrationnelle n'est pas négligeable. À ces distances, l'état  $(2)^2\Pi$  est favorisé, malgré la petitesse de son moment de transition, par son énergie qui est beaucoup plus basse que celle de l'état  $(3)^2\Pi$ . Le spectre de l'état  $(3)^2\Pi$ , à la figure 45, ressemble à celui de l'état  $X^2\Pi$ : l'énergie y est très faible, inférieure à 2 eV, et le maximum de probabilité est retrouvé à des énergies inférieures à 0,5 eV. La population dissociant par cet état provient de paquets d'onde vibrationnellement excités capable d'atteindre des valeurs de distances internucléaires de l'ordre de 2 à 3 Å, là où le moment  $\mu_{x,(3)}$  est maximal.

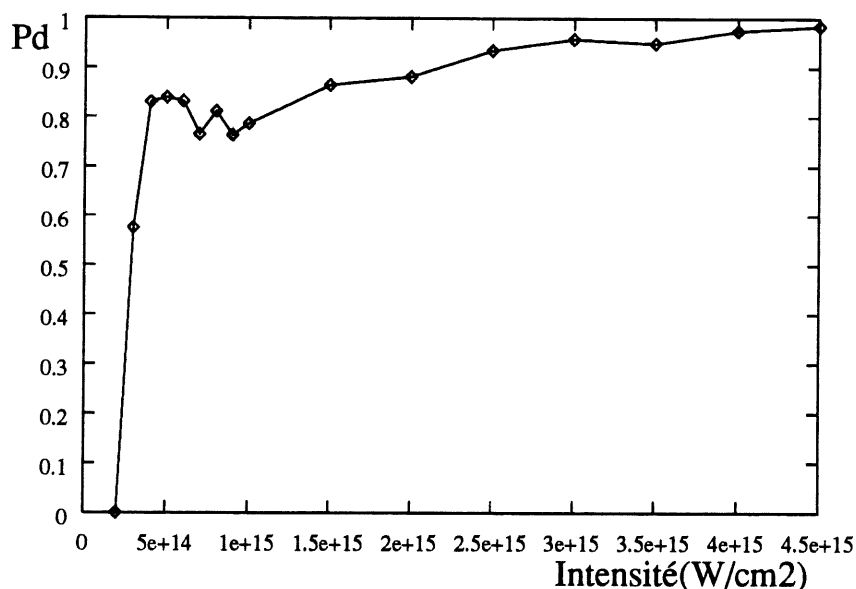


Figure 16: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $20,6 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents, *i.e.* purement électronique.



Tableau 8: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $20,6 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$2,0 \times 10^{14}$	0,000	0,000	0,000	0,000
$3,0 \times 10^{14}$	0,553	0,013	0,009	0,575
$4,0 \times 10^{14}$	0,753	0,046	0,031	0,830
$5,0 \times 10^{14}$	0,737	0,060	0,041	0,839
$1,5 \times 10^{15}$	0,508	0,255	0,101	0,864
$2,5 \times 10^{15}$	0,405	0,432	0,097	0,935
$3,0 \times 10^{15}$	0,398	0,448	0,111	0,958
$3,5 \times 10^{15}$	0,332	0,502	0,115	0,949
$4,0 \times 10^{15}$	0,443	0,424	0,108	0,974

Une transition électronique provenant de l'état fondamental non excité correspond à l'absorption d'environ 125 photons (une différence d'énergie de près de 7,5 eV) pour l'état  $(2)^2\Pi$  et de 175 photons (la différence est de 10,5 eV) pour l'état  $(3)^2\Pi$  (voir la figure 9 et le tableau 3), indiquant que les intensités nécessaires aux transitions de type Frank-Condon soient très élevées. Le spectre d'énergie cinétique de l'état  $(3)^2\Pi$  (figure 45) confirme l'absence de transition verticale provenant de la position d'équilibre puisqu'il ne montre pas de pics à de hautes énergies.

### 5.2.3 Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moments de transition électronique.

Suivant l'observation du cas à  $10,3 \mu\text{m}$  et en assumant qu'à cette longueur d'onde la contribution des moments de transition est plus importante que celle des moments dipolaires

permanents, les probabilités de dissociation des calculs à  $20,6 \mu\text{m}$  s'expliquent aisément.

Il a été démontré à la sous-section 5.1.3 que l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  ne pouvait pas dissocier sans la contribution des états excités. Dans le cas à  $10,3 \mu\text{m}$ , le seuil de dissociation du calcul sans moments dipolaires permanents était deux à trois fois plus élevé que celui du calcul exact, tandis que dans le cas de l'oscillateur de Morse, la différence était d'un facteur six. Dans le cas présent, à  $20,6 \mu\text{m}$  (une longueur d'onde deux fois plus grande implique une énergie des photons deux fois moindre), la dissociation est encore plus difficile à effectuer et ce fait est clairement représenté à la figure 17 où le seuil de dissociation n'est jamais atteint: il se situerait au delà de  $1,0 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$  (voir aussi le tableau 9). On peut supposer que le mécanisme de dissociation est exclusivement dépendant de l'excitation vibrationnelle et que chaque transition doit être stimulée par l'absorption d'un nombre de photons deux fois plus grand: l'intensité de radiation requise est énorme. Étant donné que les produits qui dissocient possèdent une énorme quantité d'énergie cinétique, il est impossible d'utiliser un absorbeur (voir section 4.2.2), car trop de perte d'amplitude en résulte et le calcul de la probabilité de dissociation est faussé. Le spectre d'énergie cinétique, majoritairement composé de bruit numérique issu de l'interaction des paquets d'onde incidents et réfléchis, n'est donc pas présenté puisque dépourvu d'information utile. Avec les résultats de cette dernière série de simulations, il devient évident que l'excitation vibrationnelle de l'état  $X^2\Pi$  observée dans le cas de simulation sans moments dipolaires permanents provient réellement d'effets d'absorption-émission, et non seulement de transitions multiphotoniques quasi-résonantes entre les niveaux vibrationnels: le moment dipolaire permanent de l'état étant relativement faible, soit de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

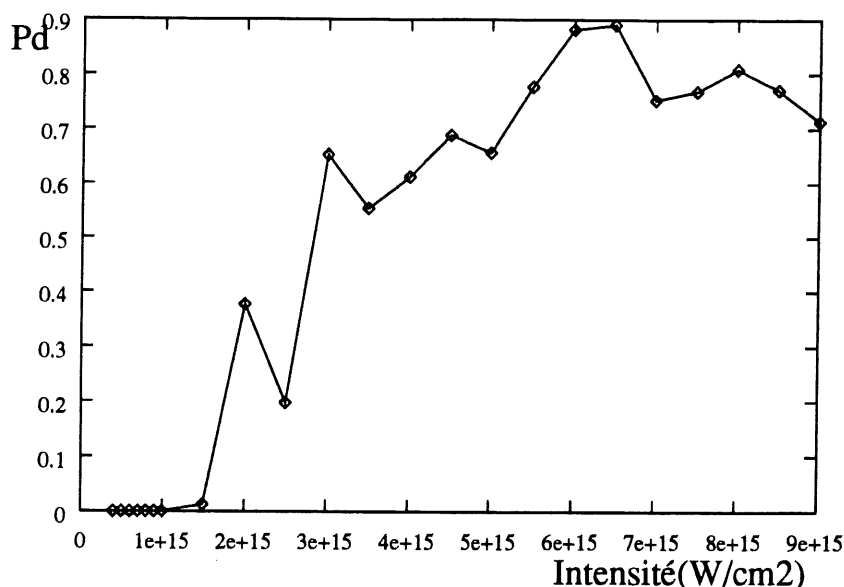


Figure 17: Probabilité de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  à  $20,6 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

### 5.3 Laser $\text{CO}_2$ doublé, $5,15 \mu\text{m}$ .

L'observation du tableau 3 suggère qu'une radiation de  $0,32 \text{ eV}$  favoriserait une excitation vibrationnelle optimale. Par contre, il n'est pas évident que cette énergie corresponde à une radiation existante. L'expérience réalisée au CNRC [3] utilisait un laser  $\text{CO}_2$  dont la radiation aurait facilement pu être modifiée par un cristal doubleur de fréquence, ce qui aurait porté la longueur d'onde à  $5,15 \mu\text{m}$ . C'est pour cette raison que cette longueur d'onde, avec une énergie de  $0,24 \text{ eV}$ , a été choisie comme exemple de radiation résonante. Le résonance exacte se produit entre les niveaux  $\nu=6$  et  $\nu=7$  (différence de  $0,2455 \text{ eV}$ ) ou  $\nu=7$  et  $\nu=8$  (différence de  $0,2341 \text{ eV}$ ). Les énergies des premiers états stationnaires de  $\text{HCl}^+$ , calculées à partir de la courbe de potentiel *ab initio* et l'algorithme Numerov (section 4.4), sont énumérées au tableau 10

Tableau 9: Probabilités de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$  à  $20,6 \mu m$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

Intensité ( $W/cm^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	Intensité ( $W/cm^2$ )	$P_d, X^2\Pi$
$1,5 \times 10^{15}$	0,013	$5,5 \times 10^{15}$	0,777
$2,0 \times 10^{15}$	0,377	$6,0 \times 10^{15}$	0,881
$2,5 \times 10^{15}$	0,198	$6,5 \times 10^{15}$	0,890
$3,0 \times 10^{15}$	0,652	$7,0 \times 10^{15}$	0,753
$3,5 \times 10^{15}$	0,554	$7,5 \times 10^{15}$	0,769
$4,0 \times 10^{15}$	0,611	$8,0 \times 10^{15}$	0,809
$4,5 \times 10^{15}$	0,688	$8,5 \times 10^{15}$	0,772
$5,0 \times 10^{15}$	0,656	$9,0 \times 10^{15}$	0,713

Tableau 10: Énergie des premiers états propres de  $HCl^+$ .

Niveau	Énergie (eV)	$\Delta E$ (eV)	Niveau	Énergie (eV)	$\Delta E$ (eV)
$\nu = 0$	-4,5272	0	$\nu = 6$	-2,8025	0,2569
$\nu = 1$	-4,2084	0,3188	$\nu = 7$	-2,5570	0,2455
$\nu = 2$	-3,9025	0,3059	$\nu = 8$	-2,3229	0,2341
$\nu = 3$	-3,6092	0,2933	$\nu = 9$	-2,0997	0,2332
$\nu = 4$	-3,3282	0,2810	$\nu = 10$	-1,8874	0,2123
$\nu = 5$	-3,0594	0,2688	$\nu = 11$	-1,6855	0,2019

### 5.3.1 Calculs exacts.

Le tableau 11 et la figure 18 présentent les résultats des simulations exactes. Ces calculs présentent la particularité que les populations de l'état  $X^2\Pi$  dominent le phénomène

de dissociation, malgré la présence des moments dipolaires permanents qui favorisent l'état  $(2)^2\Pi$ . Comme il a été mentionné à l'introduction de cette section, les transitions vibrationnelles sont quasi-résonantes et l'excitation qui en résulte est très efficace: le seuil de dissociation, observable à la figure 18 y est le plus bas, soit  $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

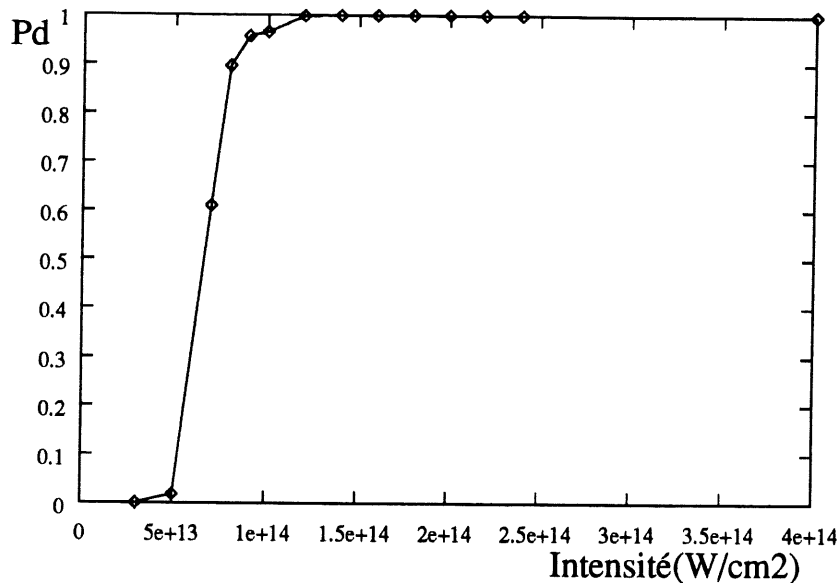


Figure 18: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $5,15 \mu\text{m}$ , pour un calcul exact.

À cette intensité, il y a peu de possibilité d'ATD et la distribution d'énergie de l'état  $X^2\Pi$  (figure 46) montre de très faibles probabilités à des énergies supérieures à  $1,5 \text{ eV}$ , ce qui correspond à l'absorption de seulement 7 photons de plus que l'énergie de dissociation. Selon les spectres des états  $(2)^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ , aux figures 47 et 48, les paquets d'ondes excités vibrationnellement peuvent passer aux états supérieurs, mais pas dans la zone des faibles distances internucléaires. Ainsi, la population dissociant par l'état  $(2)^2\Pi$  doit atteindre des valeurs supérieures à (environ)  $2 \text{ Å}$ , là où le moment de transition  $\mu_{X,(2)}$  est suffisamment fort. L'état  $(3)^2\Pi$  montre des énergies cinétiques un peu plus élevées, traduisant des transitions qui proviennent de distances internucléaires légèrement inférieures, où le moment  $\mu_{X,(3)}$  domine celui de l'état  $(2)^2\Pi$ . Peu de transitions (ou pas

Tableau 11: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $5,15 \mu\text{m}$ , calcul exact.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$5,0 \times 10^{13}$	0,007	0,009	0,001	0,018
$7,0 \times 10^{13}$	0,367	0,223	0,019	0,610
$9,0 \times 10^{13}$	0,630	0,299	0,027	0,956
$1,0 \times 10^{14}$	0,681	0,250	0,033	0,964
$1,2 \times 10^{14}$	0,689	0,274	0,034	0,998
$1,4 \times 10^{14}$	0,645	0,326	0,028	0,999
$1,6 \times 10^{14}$	0,628	0,339	0,033	1,000
$1,8 \times 10^{14}$	0,624	0,349	0,026	0,999

du tout) surviennent des courtes distances internucléaires (1 à  $1,3 \text{ \AA}$ ) à cause de la très faible intensité: la densité de photons est trop faible pour fournir l'énergie nécessaire à ce type de transition.

Avec cet exemple, on peut donc poser l'hypothèse que l'importance des contributions diagonales et non-diagonales est dépendante de la longueur d'onde de la radiation. Une série de simulations où les moments diagonaux sont négligés permettra de confirmer, ou d'infirmer cette hypothèse en observant si les populations de l'état  $(2)^2\Pi$  dominant, ou non, le processus.

### 5.3.2 Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques.

Comme il a été énoncé à la sous-section précédente, il semble que l'importance relative des moments dipolaires diagonaux de l'ion  $\text{HCl}^+$  soit dépendante de la radiation utilisée. Le tableau 12 montre les probabilités de dissociation et présente clairement que l'état  $(2)^2\Pi$  domine la dynamique. Ici, avec seulement des transitions électroniques permises, la dissociation par l'état fondamental est presque complètement empêchée au point où les populations de l'état  $(3)^2\Pi$  y sont du même ordre de grandeur, voire légèrement supérieures. On peut noter que les populations de l'état  $(3)^2\Pi$  sont même supérieures aux populations correspondantes des cas de simulation à 10,3 et 20,6  $\mu\text{m}$ , quoique toujours inférieures à celles de l'état  $(2)^2\Pi$ . Ce phénomène est relié à ce que l'excitation vibrationnelle est réduite, en comparaison aux cas précédents, et favorise les transitions de type Frank-Condon.

Tableau 12: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à 5,15  $\mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$6,5 \times 10^{14}$	0,043	0,230	0,069	0,341
$7,0 \times 10^{14}$	0,059	0,333	0,114	0,506
$7,5 \times 10^{14}$	0,067	0,413	0,135	0,615
$8,0 \times 10^{14}$	0,076	0,428	0,135	0,639
$8,5 \times 10^{14}$	0,083	0,535	0,196	0,813
$9,0 \times 10^{14}$	0,081	0,578	0,169	0,828
$9,5 \times 10^{14}$	0,076	0,752	0,151	0,979
$1,0 \times 10^{15}$	0,084	0,729	0,185	0,998

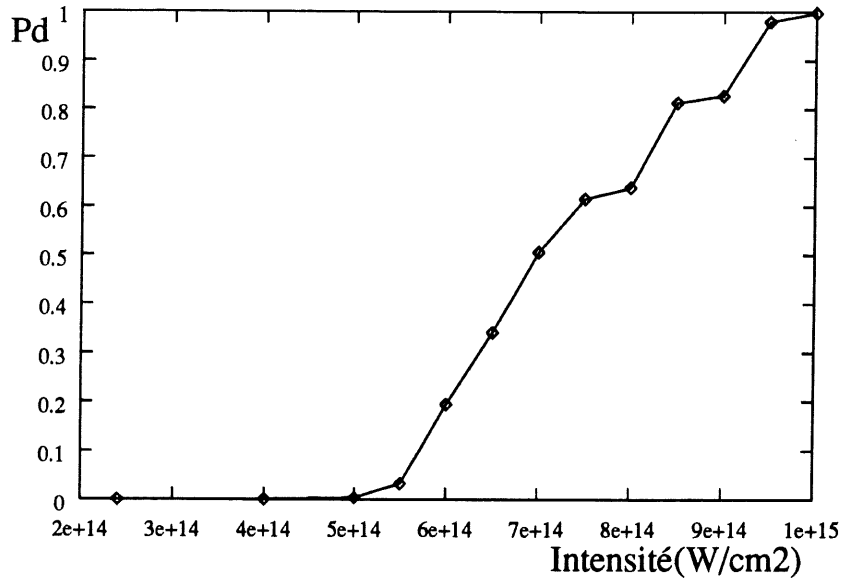


Figure 19: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $5,15 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents.

La figure 19 montre un seuil de dissociation de  $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  qui indique la nécessité d'absorber un très grand nombre de photons et donc de passer aux états supérieurs dans une zone de distances internucléaires où les moments de transition sont faibles. Une hypothèse de mécanisme de dissociation réside dans l'étude des spectres d'énergie cinétique. L'état  $(3)^2\Pi$ , à la figure 51, montre des énergies très faibles, inférieures à 2,5 eV. Contrairement à ce qui est prédit, ces valeurs d'énergie indiquent l'absence de transitions de type Franck-Condon, provenant de la distance internucléaire d'équilibre. Les transitions à l'état  $(3)^2\Pi$  sont donc issues de la zone de moment de transition maximal, soit entre 2 et 3 Å. L'état  $(2)^2\Pi$  (à la figure 50) montre une distribution d'énergie très étroite, centrée sur 7 eV. Cette distribution, par sa forme et selon la figure 9, provient de transitions de l'état initial vers l'état excité, sans qu'aucun mouvement du paquet d'ondes n'ait lieu, exactement comme si la population du niveau  $\nu = 0$  était transférée directement à l'état  $(2)^2\Pi$ . En plus, le spectre d'énergie cinétique de l'état  $X^2\Pi$  (à la figure 49) montre une



distribution typique d'un pompage d'énergie induit par absorption-émission, comme dans le cas du calcul exact à  $20,6 \mu\text{m}$  (section 5.2.1) pour les états  $X^2\Pi$  et  $(3)^2\Pi$ . Ainsi, la population transférée à l'état  $(2)^2\Pi$  retourne à l'état  $X^2\Pi$  avec une grande quantité d'énergie cinétique. L'intensité ( $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) et l'énergie relativement élevée de la radiation (seulement une soixantaine de photons séparent l'état  $(2)^2\Pi$  de l'état fondamental à la distance internucléaire d'équilibre) permettent de confirmer cette hypothèse.

### 5.3.3 Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moments de transition électronique.

Puisque l'effet des moments dipolaires permanents domine, à cette longueur d'onde, il serait normal de croire que la dissociation d'un oscillateur de Morse soit favorisée par cette radiation. En effet, le tableau 13 montre les probabilités de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  et la figure 20 présente un seuil de  $2,4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Cette valeur est comparable aux résultats de calculs *totaux* des cas  $10,3$  et  $20,6 \mu\text{m}$ , ce qui démontre que l'effet du moment dipolaire permanent domine tout à fait celui des moments de transition dans le cas (quasi) résonant.

Le spectre d'énergie cinétique, à la figure 52, montre une distribution qui s'étend jusqu'à  $5 \text{ eV}$ . Quoiqu'en laisse croire l'étendue de la distribution d'énergie, la quantité de photons impliquée n'est pas très élevée et correspond à une vingtaine de photons. Par exemple, l'ATD observé pour l'état  $X^2\Pi$  du calcul exact à  $10,3 \mu\text{m}$  correspond, sachant que l'intensité est semblable, au même nombre de photons ( $2,5 \text{ eV}$  correspond à 21 photons).

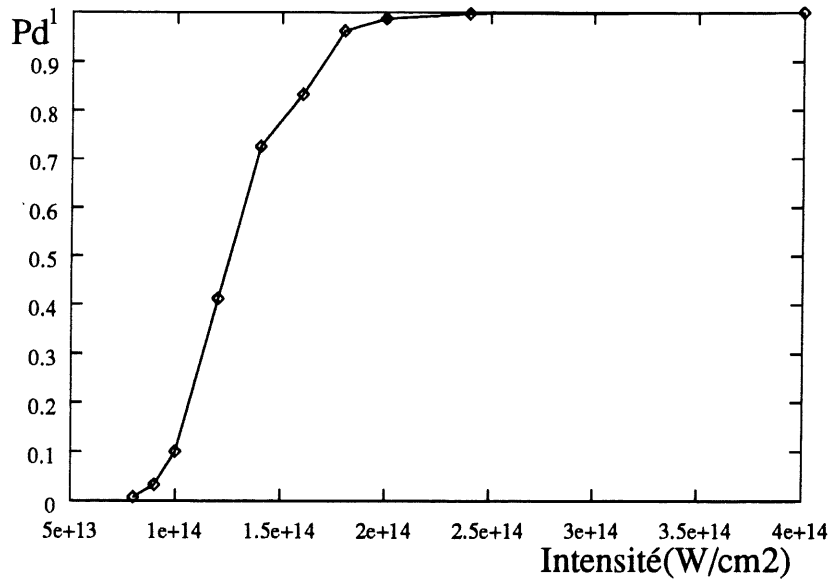


Figure 20: Probabilité de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  à  $5,15 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

Tableau 13: Probabilités de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$  à  $5,15 \mu\text{m}$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

Intensité (W/cm <sup>2</sup> )	$P_d, X^2\Pi$	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )	$P_d, X^2\Pi$
$8,0 \times 10^{13}$	0,008	$1,6 \times 10^{14}$	0,832
$9,0 \times 10^{13}$	0,033	$1,8 \times 10^{14}$	0,962
$1,0 \times 10^{14}$	0,100	$2,0 \times 10^{14}$	0,987
$1,2 \times 10^{14}$	0,412	$2,4 \times 10^{14}$	0,997
$1,4 \times 10^{14}$	0,725	$4,0 \times 10^{14}$	0,999

#### 5.4 Laser Nd:YAG, $1,064 \mu\text{m}$ .

Cette série de simulations a pour but de simuler des conditions limite de haute fréquence. Une étude extensive de la photodissociation de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  a été réalisée par

le passé [43, 44, 54], à des longueurs d'onde de 0,769 et 0,213  $\mu\text{m}$ . Le phénomène de photodissociation dans un système à deux états électroniques étant bien compris, il est plus facile d'expliquer les résultats d'un système à trois états électroniques dissociant dans des conditions similaires. A noter que les simulations sans moments dipolaires permanents de  $\text{HCl}^+$  correspondent exactement aux simulations de  $\text{H}_2^+$  (même groupe de symétrie  $D_{\infty h}$ ).

#### 5.4.1 Calculs exacts.

Ces simulations montrent bien l'effet des moments de transitions sur la dynamique de photodissociation de  $\text{HCl}^+$ . L'énergie de photons étant de 1,165 eV, l'excitation vibrationnelle ne peut être stimulée par pompage, mais plutôt par effet d'absorption-émission (*i.e.* par transition à un état excité). Par contre, les transitions de type Frank-Condon sont favorisées par un nombre de photons moindre à absorber: l'énergie est dix fois supérieure que pour une radiation de 10,3  $\mu\text{m}$ . Selon ces observations, on peut supposer que les populations de l'état  $(3)^2\Pi$  soient importantes, et supérieures à celles de l'état  $(2)^2\Pi$ , grâce au plus fort moment de transition à faibles distances internucléaires. La dissociation par l'état fondamental serait, logiquement, presque complètement empêchée.

La figure 21 présente un seuil de dissociation particulièrement élevé qui se situe à  $7,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Comme prévu, le tableau 14 montre une forte modification des populations par rapport aux cas précédents. On peut observer que l'état  $(3)^2\Pi$  domine le processus, suivi de près par l'autre état excité,  $(2)^2\Pi$ . L'état fondamental,  $X^2\Pi$  montre une certaine importance à intensités moyennes, mais devient plus discret à hautes intensités, où le couplage radiatif aux états excités devient dominant.

Dans le cas qui nous concerne, la majeure partie de la population dissocie de l'état

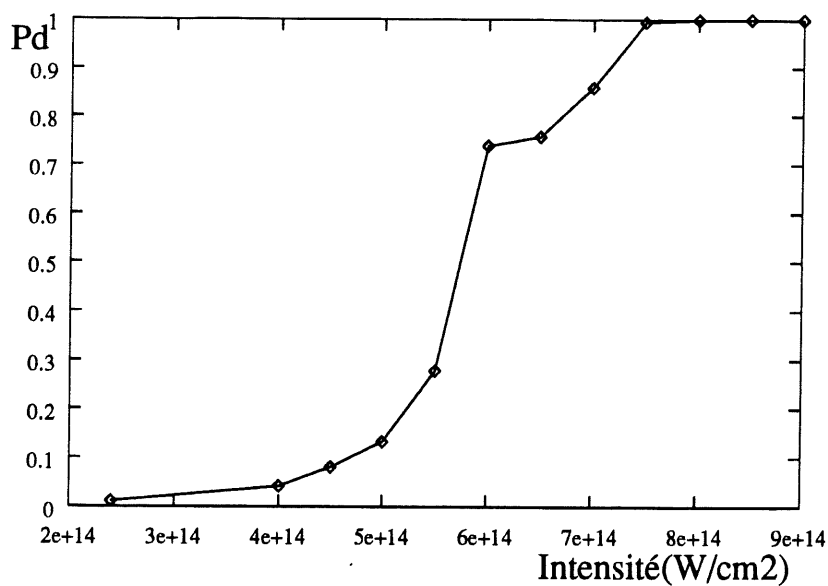


Figure 21: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $1,064 \mu\text{m}$ , pour un calcul exact.

Tableau 14: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $1,064 \mu\text{m}$ , calcul exact.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$5,0 \times 10^{14}$	0,034	0,067	0,031	0,132
$5,5 \times 10^{14}$	0,097	0,118	0,063	0,278
$6,0 \times 10^{14}$	0,183	0,335	0,222	0,739
$6,5 \times 10^{14}$	0,227	0,345	0,186	0,758
$7,0 \times 10^{14}$	0,236	0,344	0,279	0,860
$7,5 \times 10^{14}$	0,212	0,302	0,480	0,994
$8,0 \times 10^{14}$	0,202	0,367	0,430	0,999
$8,5 \times 10^{14}$	0,184	0,390	0,425	0,999

$(3)^2\Pi$  par transition verticale provenant de l'état  $X^2\Pi$ . La population qui dissocie par l'état  $(2)^2\Pi$  lors des transitions verticales est moindre, car le moment de transition (figure 11) est plus faible à petites distances. Les spectres d'énergie cinétique des états  $(3)^2\Pi$  (figure 55) et  $(2)^2\Pi$  (figure 54) montrent, dans les deux cas, que les transitions proviennent de distances un peu plus grandes que la distance d'équilibre, soit autour de 2 Å. Il doit donc se produire une certaine excitation de l'état fondamental, par effet d'absorption-émission. Le spectre d'énergie cinétique de l'état  $X^2\Pi$ , à la figure 53, montre une structure typique de l'ATD, où peu de photons sont absorbés. Ainsi, ce qui dissocie par l'état fondamental provient de transitions des états excités qui "redescendent" lors du passage dans la zone de fort moment de transition, étant donné l'impossibilité d'exciter vibrationnellement (directement) le système. Cette dernière hypothèse sera vérifiée à la sous-section 5.4.3 où les résultats de simulations du système sans moments de transitions seront présentés.

L'effet des moments dipolaires permanents, malgré qu'il semble peu important (l'excitation vibrationnelle n'en est pas une conséquence directe), est difficile à analyser concrètement. Une série de calculs sans moments dipolaires permanents permettra de faire la lumière sur leurs effets.

#### **5.4.2 Calculs sans moments dipolaires permanents; transitions purement électroniques.**

Les résultats de ces calculs sont résumés au tableau 15 et présentés à la figure 22. Ils démontrent que, contrairement à ce qui a été prédit à la sous-section précédente, l'effet des moments dipolaires permanents est très important, mais pas tant sur le seuil de dissociation de  $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  qui n'est que de très peu supérieur (facteur de deux) à celui du cas exact, mais bien sur les populations relatives de chaque états (tableau 15).

Tableau 15: Probabilités de dissociation des trois canaux de  $\text{HCl}^+$  à  $1,064 \mu\text{m}$ , calcul sans moments dipolaires permanents.

Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$P_d, X^2\Pi$	$P_d, (2)^2\Pi$	$P_d, (3)^2\Pi$	$P_d$ totale
$7,5 \times 10^{14}$	0,005	0,005	0,005	0,015
$8,5 \times 10^{14}$	0,065	0,058	0,068	0,191
$9,5 \times 10^{14}$	0,373	0,201	0,138	0,712
$1,0 \times 10^{15}$	0,324	0,143	0,171	0,638
$1,5 \times 10^{15}$	0,508	0,264	0,188	0,960
$2,0 \times 10^{15}$	0,491	0,268	0,234	0,993
$2,5 \times 10^{15}$	0,509	0,262	0,220	0,991
$3,0 \times 10^{15}$	0,516	0,260	0,223	0,998

La domination de l'état fondamental, dans un cas où l'excitation vibrationnelle est interdite par symétrie peut paraître surprenante, mais confirme l'hypothèse que le paquet d'ondes, en dissociant, peut retourner d'un état excité à l'état fondamental dans le processus. Sans dipôle permanent pour "retenir" les populations dans chacun des états excités, les paquets d'ondes sont transférés à l'état  $X^2\Pi$ , verticalement, par lequel ils dissocient avec l'énergie cinétique acquise lors de la transition électronique. Le spectre de l'état  $(3)^2\Pi$  (figure 58) ne montre qu'un seul pic accompagné d'une structure à 1 eV. Un autre pic à 3,33 eV, soit deux photons plus loin, est complètement perdu dans le bruit de fond. L'absence de probabilité à haute énergie indique que malgré la haute intensité, les transitions Frank-Condon ne participent pas à la dynamique de dissociation: leur effet n'est que sur l'excitation vibrationnelle. Les transitions à l'état  $(2)^2\Pi$  semblent provenir de distances plus courtes, comme en témoigne le spectre d'énergie cinétique présenté à la figure 57: le pic à 1,4 eV correspond à une transition effectuée d'une distance de  $1,9 \text{ \AA}$ . Le spectre de l'état  $X^2\Pi$  (figure 56) montre deux pics de basses énergies séparés d'une

énergie correspondant à deux photons (en conséquence des règles de sélection).

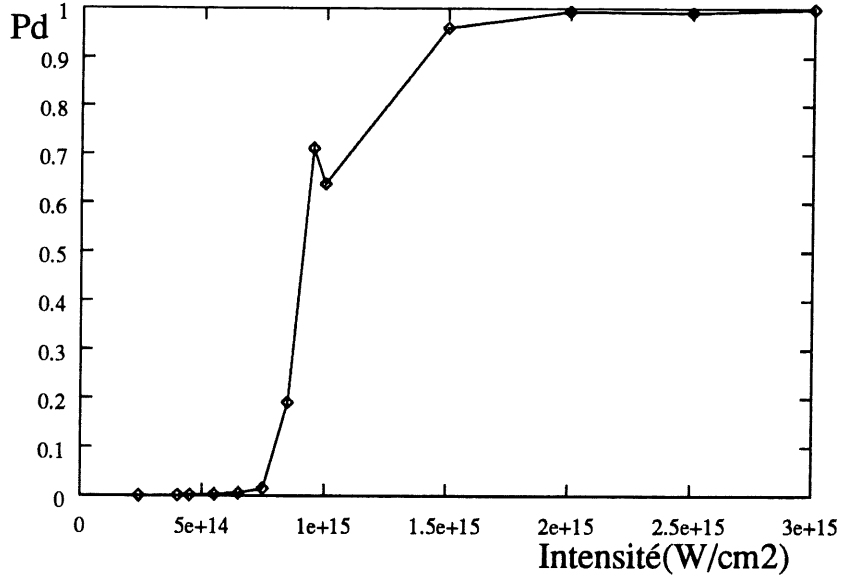


Figure 22: Probabilité de dissociation totale de  $\text{HCl}^+$  à  $1,064 \mu\text{m}$ , pour un calcul sans moments dipolaires permanents.

#### 5.4.3 Calculs avec l'état $X^2\Pi$ seul, sans moments de transition électronique.

L'absence de moments de transition rend impossible la photodissociation. Le paquet d'ondes doit, pour dissocier, être excité suffisamment pour "grimper" les niveaux vibrationnels. Étant donné que le photon, avec une énergie de  $1,16 \text{ eV}$ , n'est pas du tout résonant, toute excitation vibrationnelle est impossible à réaliser et l'ion doit être immergé dans un champ extrêmement intense pour qu'une quantité non négligeable de dissociation survienne. Cette particularité vient du fait que le moment dipolaire permanent de l'état fondamental est faible,  $1/36 \cdot e\vec{r}$  et que le couplage avec le champ qui en résulte est, aussi, faible. Le tableau 16 montre bien que même à une intensité énorme, la probabilité de dissociation reste du même ordre de grandeur que l'erreur de propagation

proposée et que le seuil de dissociation n'est jamais atteint.

Tableau 16: Probabilité de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$  à  $1,064 \mu m$ . Le moment dipolaire permanent de cet état est de  $-1/36 \cdot e\vec{r}$  à grandes distances.

Intensité ( $W/cm^2$ )	$P_d, X^2\Pi$
$1,0 \times 10^{15}$	$< 1,0 \times 10^{-7}$
$5,0 \times 10^{15}$	$< 1,0 \times 10^{-7}$
$9,5 \times 10^{15}$	$5,7 \times 10^{-7}$

Ce résultat confirme la dynamique de photodissociation proposée à la sous-section 5.4.1 qui suggère que le paquet d'ondes doit obligatoirement passer par un ou l'autre des états excités pour ensuite retomber à l'état fondamental et dissocier. Comme pour le cas de l'état  $X^2\Pi$  seul à  $20,6 \mu m$ , le spectre d'énergie cinétique n'est pas utile, surtout avec une probabilité de dissociation de  $10^{-7}$  qui est indiscernable du bruit numérique.

## 5.5 Résumé de l'analyse des résultats.

Pour résumer le contenu du présent chapitre, une analyse succincte de chaque cas (les trois types de calculs à quatre longueurs d'ondes) est présentée. Le lecteur peut se référer au tableau 17 où sont rassemblées les valeurs des seuils de dissociation pour chaque série de calculs. Une comparaison des probabilités de dissociation de chaque longueur d'onde, pour chaque type de simulation est portée en graphique en fonction de l'intensité de la radiation, aux figures 23, 24 et 25.

La radiation de  $1,064 \mu m$  est un cas à part: c'est l'exemple typique des hautes fréquences où il n'y a pas de possibilités de transitions résonantes entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental. La dissociation n'est possible que par transition électronique,



Tableau 17: Comparaison de seuils de dissociation pour les diverses radiations et les divers types de calcul.

Radiation	Type de calcul	Seuil ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )
Laser Nd:YAG, $1,064 \mu\text{m}$	exact	$7,5 \times 10^{14}$
	sans dipôles	$1,5 \times 10^{15}$
	$X^2\Pi$ seul	$\gg 1,0 \times 10^{16}$
Laser $\text{CO}_2$ doublé, $5,15 \mu\text{m}$	exact	$1,2 \times 10^{14}$
	sans dipôles	$9,5 \times 10^{14}$
	$X^2\Pi$ seul	$2,4 \times 10^{14}$
Laser $\text{CO}_2$ , $10,3 \mu\text{m}$	exact	$1,5 \times 10^{14}$
	sans dipôles	$4,0 \times 10^{14}$
	$X^2\Pi$ seul	$\approx 1,5 \times 10^{15}$
Laser infra-rouge, $20,6 \mu\text{m}$	exact	$1,8 \times 10^{14}$
	sans dipôles	$4,0 \times 10^{14}$
	$X^2\Pi$ seul	$> 1,0 \times 10^{16}$

soit pour dissocier directement par les états excités, ou pour induire de l'excitation vibrationnelle par absorption-émission: pour l'état  $X^2\Pi$  seul, le seuil de dissociation n'est jamais atteint. Le calcul exact montre un seuil de dissociation relativement élevé,  $7,5 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$ , caractéristique de la nécessité d'absorber plusieurs photons de façon non-résonante. Les moments dipolaires permanents jouent un rôle important dans les populations des états, mais pas tant sur le seuil de dissociation.

Dans le cas de la radiation à  $5,15 \mu\text{m}$ , les transitions sont quasi-résonantes et l'effet des moments dipolaires permanents domine celui des moments de transition. Les calculs exacts montrent un seuil de dissociation très bas, le plus bas de tous, et la population

de l'état  $X^2\Pi$  compte pour environ 70 % de l'ensemble. En effet, quand les moments dipolaires sont négligés, le seuil de dissociation augmente à près de  $1,0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  et la dissociation s'effectue majoritairement par l'état  $(2)^2\Pi$ , ce qui indique que les transitions impliquant un nombre pair de photons sont empêchées (non résonantes). Avec l'état  $X^2\Pi$  seul, le seuil de dissociation est de  $2,4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  du même ordre de grandeur que les cas exacts à 10,3 et 20,6  $\mu\text{m}$ ) ce qui indique la dominance de l'effet des moments dipolaires permanents à cette longueur d'onde.

Les cas à 10,3 et 20,6  $\mu\text{m}$  présentent bien la dynamique induite par une radiation non-résonante de basse énergie. Dans les deux cas, les calculs exacts montrent un seuil de dissociation et des populations similaires. Pour le cas à 10,3  $\mu\text{m}$ , le seuil est de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , tandis que la radiation à 20,6  $\mu\text{m}$  implique une valeur de  $1,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Il serait facile de croire que les phénomènes à 10,3 et à 20,6  $\mu\text{m}$ , pour l'état fondamental seul devraient se comporter comme le cas à 5,15  $\mu\text{m}$ , mais les seuils de dissociations surviennent à des intensités beaucoup plus élevées. Ce phénomène est causé par la nécessité d'exciter vibrationnellement par l'absorption d'un nombre pair de photon, plutôt que par effet d'absorption-émission induit par les états supérieurs. L'effet des moments de transition est donc plus important que le laisse croire les simulations exactes, ce qui aurait pu mener à de fausses prédictions dans le cas des basses fréquences.

Les figures 23, 24 et 25, résument bien ce qui a été dit. Les figures 23 et 24 montrent des seuils semblables pour les cas de 5,15, 10,3 et 20,6  $\mu\text{m}$ , malgré que, dans le deuxième cas, les moments dipolaires permanents aient été négligés. Les effets des moments de transition sont donc très importants à basse fréquence (les cas de 10,3 et 20,6  $\mu\text{m}$ ) là où l'énergie des photons n'est pas résonante avec les niveaux vibrationnels. Les figures 23 et 25 montrent une augmentation du seuil de dissociation dépendante de la longueur d'onde quand les moments de transition sont négligés: c'est une conséquence de la difficulté croissante d'exciter vibrationnellement l'état fondamental quand on augmente la

longueur d'onde (toujours dans les cas non-résonants).

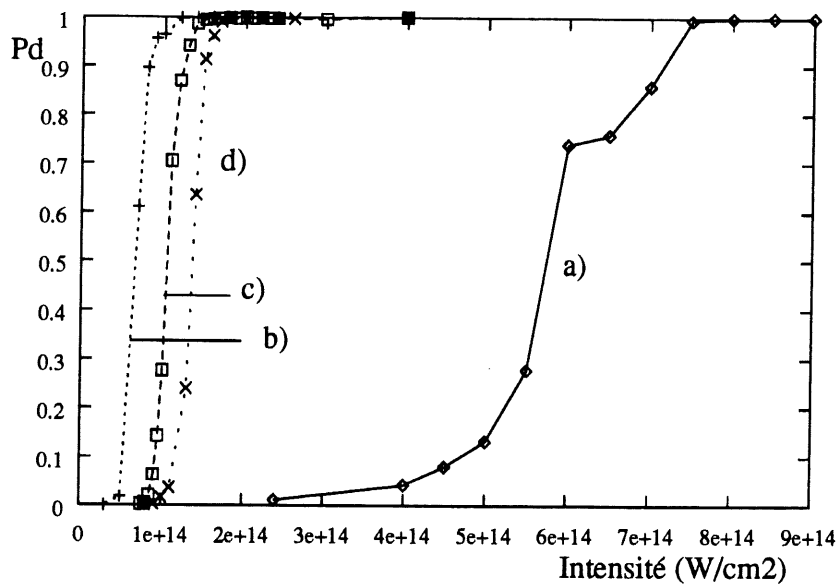


Figure 23: Probabilités de dissociation totales des calculs exacts à a) 1,064  $\mu\text{m}$ , b) 5,15  $\mu\text{m}$ , c) 10,3  $\mu\text{m}$  et d) 20,6  $\mu\text{m}$ .

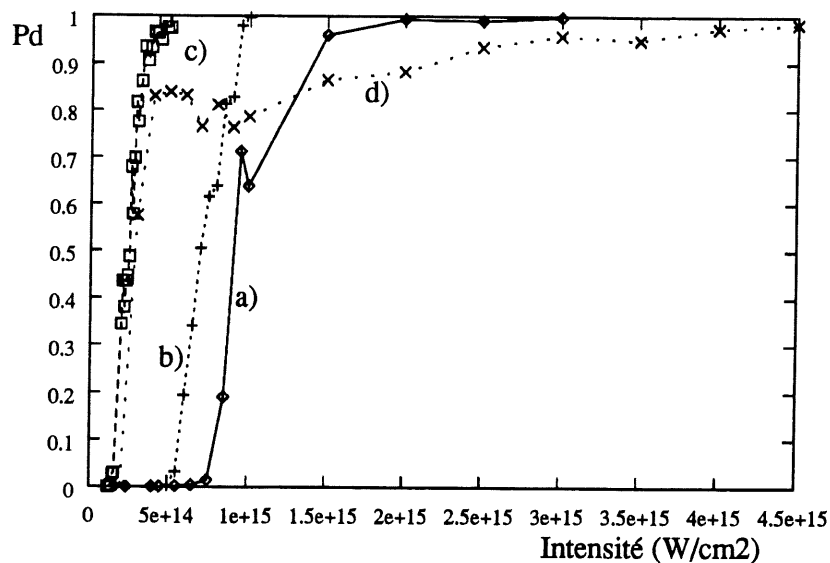


Figure 24: Probabilités de dissociation totales des calculs électroniques, *i.e.* sans moments dipolaires permanents à a) 1,064  $\mu\text{m}$ , b) 5,15  $\mu\text{m}$ , c) 10,3  $\mu\text{m}$  et d) 20,6  $\mu\text{m}$ .

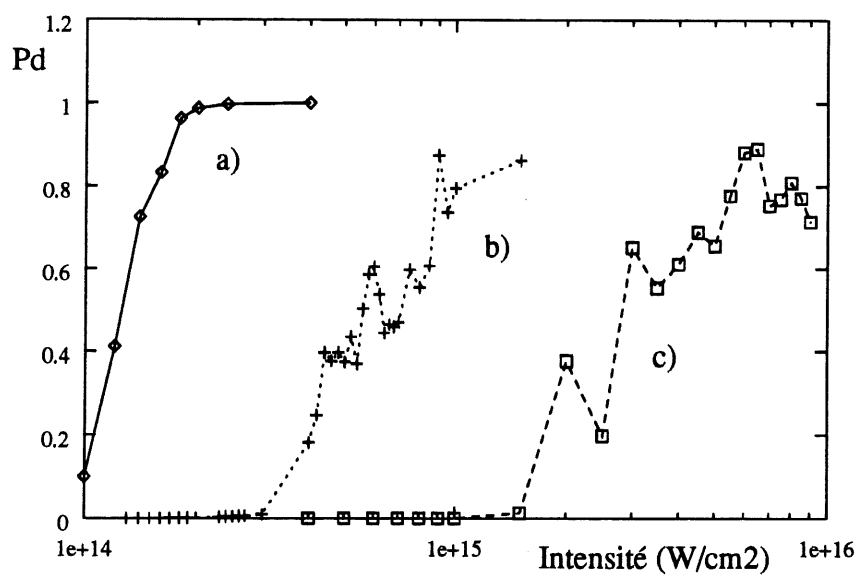


Figure 25: Probabilités de dissociation de l'état  $X^2II$  des calculs sans moments de transition électroniques à a) 5,15  $\mu\text{m}$ , b) 10,3  $\mu\text{m}$  et c) 20,6  $\mu\text{m}$ .

## CHAPITRE 6

### Comparaison avec les méthodes classiques et semiclassiques.

Le but de ce chapitre est de comparer certains résultats du modèle quantique à ceux obtenus de méthodes classiques. Il est clair qu'un des buts de la théorie est d'expliquer ou de prédire des phénomènes physiques et la possibilité d'arriver à ces fins d'une manière rapide et simple est souvent souhaitable. Les deux modèles qui seront présentés n'aspirent pas à remplacer une étude quantique complète, mais bien à fournir des informations sur des systèmes simples, mais réalistes. Le premier modèle présenté est celui de Dietrich et Corkum [3]. Il a été développé pour diriger l'étude expérimentale de dissociation de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  à partir de données obtenues d'expériences d'ionisation atomique. En se basant sur une approche quasi-statique, il permet de déterminer l'intensité maximale d'un champ électromagnétique qu'il est possible d'appliquer sur une molécule sans la dissocier. Le deuxième modèle, celui de Thachuk et Wardlaw [24], reprend l'idée de Dietrich et Corkum, mais propose en plus une approche dynamique qui indique l'étendue de la distribution d'énergie cinétique des fragments de dissociation.

#### 6.1 Modèle de suppression de barrière.

Ce modèle a été développé par Dietrich et Corkum [3] pour calculer les taux d'ionisation de molécules simples. La méthode est inspirée du modèle quasi-statique d'ionisation par effet tunnel, basé sur la supposition qu'à chaque instant le taux d'ionisation est exprimé par le taux de l'effet tunnel de l'électron à travers la barrière créée par l'interaction du potentiel coulombien avec le champ électromagnétique. La nature oscillante du champ,

$\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$ , implique que sa fréquence soit beaucoup inférieure à la fréquence d'oscillation de l'électron pour que la probabilité d'ionisation par effet tunnel ne soit pas négligeable. En d'autres termes, il est impératif que la paramètre de Keldysh [25] soit très petit

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} \ll 1, \quad (6.1)$$

sachant que  $\omega$  est la fréquence angulaire du laser et que  $\omega_t$  est la fréquence de l'électron définie par

$$\omega_t = e\mathcal{E}_0 \sqrt{2m_e E_s^0}. \quad (6.2)$$

Dans cette dernière équation,  $e$  et  $m_e$  sont les charge et masse de l'électron,  $\mathcal{E}_0$  est l'amplitude maximale du champ électromagnétique et  $E_s^0$  est le potentiel d'ionisation.

L'interprétation physique qui découle de cette formulation du phénomène est que les distorsions du potentiel coulombien induites par le champ amènent l'électron à s'échapper de l'attraction du noyau. La figure 26 illustre avec des paramètres arbitraires de potentiel, de couplage et d'intensité de champ, la processus d'ionisation par suppression de barrière du à l'effet Stark  $-e\mathcal{E}z$ . Cette figure correspond à la déformation maximale subie par le potentiel, soit quand le champ est à sa valeur  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0$ . Puisque la déformation est induite de façon périodique, le mouvement du potentiel doit être lent par rapport à celui de l'électron pour lui laisser le temps de traverser la nouvelle barrière. Une période plus tard, quand le champ aura atteint la valeur  $\vec{\mathcal{E}} = -\mathcal{E}_0$ , la nouvelle barrière se retrouvera à gauche du noyau (*i.e.* la pente du couplage  $b$ ) aura simplement changé de signe).

Lorsque le modèle est appliqué au potentiel de Morse [3], il en découle que le couplage radiatif induit des modifications telles que la barrière de potentiel en est modifiée. Les potentiels statiques habillés par le champ peuvent être facilement calculés en diagonalisant

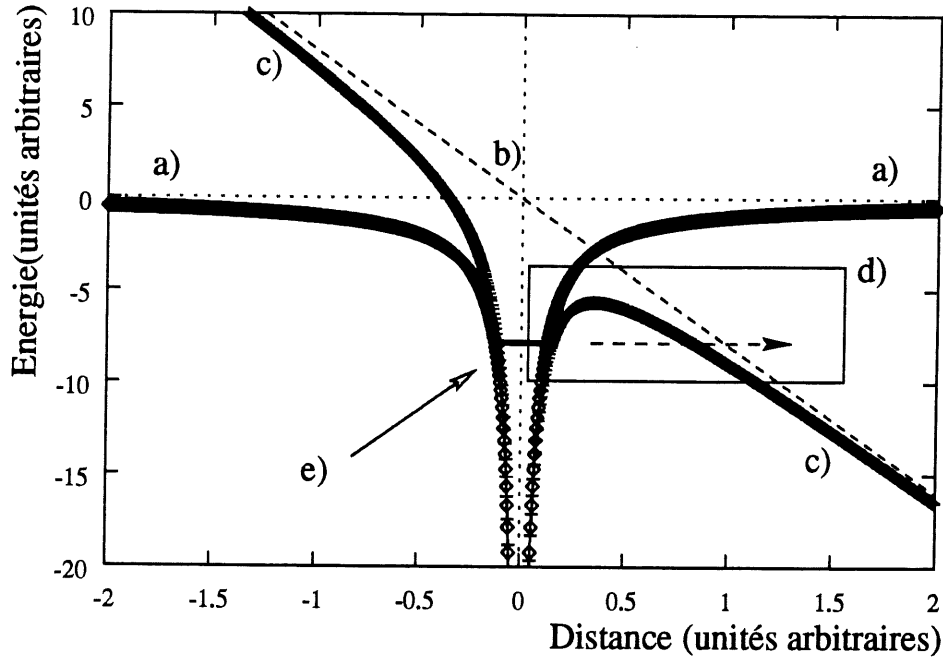


Figure 26: Les deux extrémités d'un potentiel coulombien a) modifié par le couplage  $-e\mathcal{E}z$  b) avec un champ électromagnétique  $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0$  sont représentées par les courbes c). Il y a formation d'une barrière étroite dans la zone d) par où l'électron, originellement positionné dans un orbite d'énergie e) peut s'échapper par effet tunnel. À noter que le potentiel coulombien ( $\propto -1/r$ ) diverge au noyau.

la matrice des potentiels dérivée au chapitre 3,

$$V = \begin{bmatrix} E_1^0 + \left(\frac{34}{36} \frac{er}{2} - \vec{\mu}_X\right) \vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{12} \vec{\mathcal{E}}(t) & \vec{\mu}_{13} \vec{\mathcal{E}}(t) \\ \vec{\mu}_{12} \vec{\mathcal{E}}(t) & E_2^0 + \left(\frac{34}{36} \frac{er}{2} + \vec{\mu}_{(2)}\right) \vec{\mathcal{E}}(t) & 0 \\ \vec{\mu}_{13} \vec{\mathcal{E}}(t) & 0 & E_3^0 + \left(\frac{34}{36} \frac{er}{2} - \vec{\mu}_{(3)}\right) \vec{\mathcal{E}}(t) \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

lorsque la valeur du champ  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  est remplacée par sa valeur maximale  $\mathcal{E}_0$ . Physiquement, le potentiel de Morse passera de sa représentation sans champ (quand  $\vec{\mathcal{E}} = 0$ ) à sa forme la plus perturbée quand le champ aura atteint sa valeur maximale (*i.e.* quand  $\omega t$  de l'expression  $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$  est égal à  $\pm n\pi/2$  ( $n$  impair)). L'allure de l'état  $X^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ ,

habillé par des champs de diverses intensités, est montré à la figure 27. Il est bon de mentionner que l'intensité d'une radiation est liée au champ par l'équation

$$I_0 = \frac{c\mathcal{E}_0^2}{8\pi} \quad (6.4)$$

sachant qu'une intensité  $I = 3,52 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$  ( $I_0$ ) correspond à un champ de  $5,0 \times 10^9 \text{ V/cm}$ .

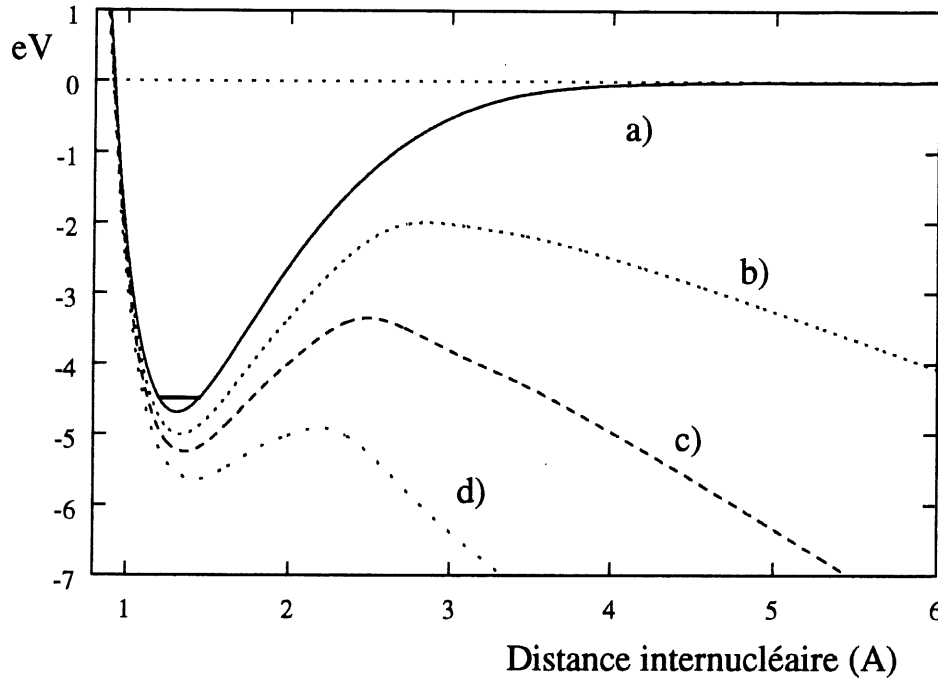


Figure 27: Potentiel habillé de l'état  $X^2\Pi$  obtenu de la diagonalisation d'un système à trois états et des valeurs exactes des moments dipolaires permanents et des moments de transition. a) potentiel sans champ ( $I = 0$ ), b)  $I_0 = 1,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , c)  $I_0 = 3,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  et d)  $I_0 = 7,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ .

Selon le modèle de Dietrich et Corkum, l'intensité du seuil sera atteinte quand la barrière du potentiel de Morse sera abaissée sous le niveau vibrationnel initial de la molécule. Dans le cas de  $\text{HCl}^+$ , au niveau vibrationnel initial  $\nu = 0$  dont l'énergie est de -4,5272



eV, l'intensité maximale statique qui peut être appliquée à l'ion sans le dissocier est de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  [3]. Il est important de rappeler que leurs intensités sont des valeurs moyennes provenant de l'intégration sur le temps et l'espace de la probabilité d'ionisation par effet tunnel. L'intensité maximale correspondante est donc de  $7,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . La hauteur de la barrière de potentiel est obtenue de la diagonalisation d'un système  $\text{HCl}^+$  simplifié ne possédant que deux courbes de potentiel (les états  $X^2\Pi$  et  $(2)^2\Pi$ , voir figure 28), des moments dipolaires permanents égaux aux valeurs classiques et un moment de transition linéaire et proportionnel à  $r/2$  (voir le chapitre 3).

La figure 28 montre, par la différence entre les valeurs des barrières d'énergie obtenues pour les deux modèles, que le modèle à deux niveaux utilisé par Dietrich et Corkum surestime légèrement l'intensité du seuil. Effectivement, les courbes de la figure 28 sont tracées pour une intensité de  $7,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  et montrent bien qu'il y a suppression de la barrière sous l'énergie du niveau vibrationnel  $\nu = 0$ , mais la courbe obtenue du système exact à trois niveaux montre un plus fort abaissement de la barrière. De plus, le seuil de dissociation obtenu des simulations numériques *sans rotations* correspond exactement au seuil théorique du modèle de suppression de barrière. Il a été supposé à la section 4.7 que les rotations de l'ion pourraient détruire certaines des résonances qui empêchent la dissociation et que si le modèle incluait ces degrés de liberté, les seuils de dissociations observés seraient moins élevés. Tous ces éléments corroborent l'hypothèse (aussi émise par Dietrich et Corkum [3]) que le modèle de suppression de barrière surestime l'intensité requise pour la dissociation.

## 6.2 Modèle de suppression de barrière modifié.

Le modèle de suppression de barrière, dans sa version originale, ne tient compte que de l'abaissement de la barrière du potentiel de Morse sous l'énergie vibrationnelle initiale

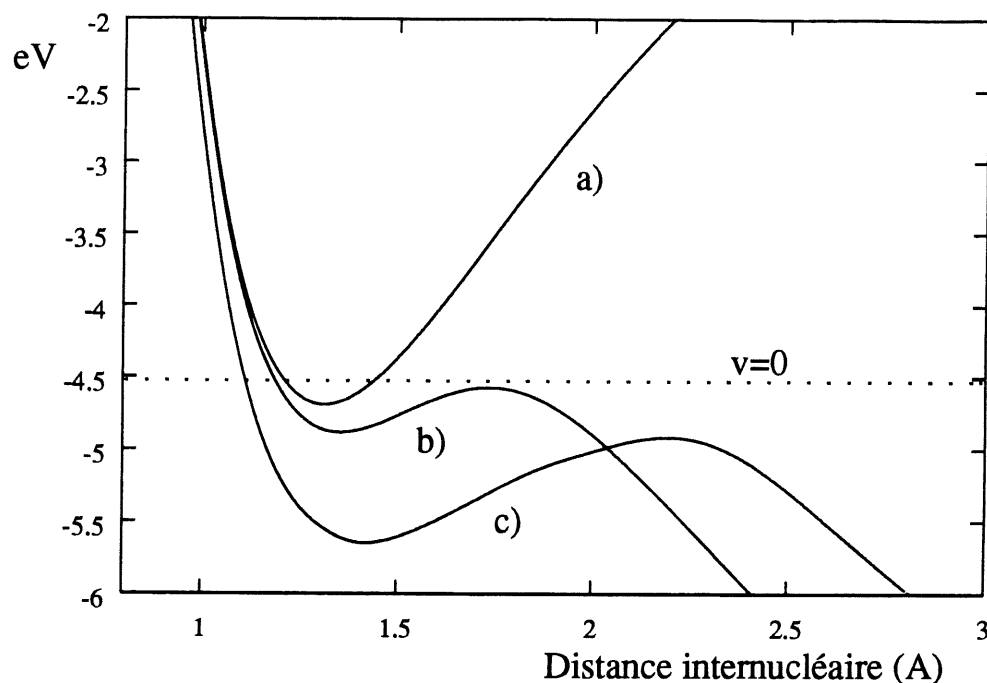


Figure 28: Potentiel habillé de l'état  $X^2\Pi$  obtenu de la diagonalisation: a) sans champ ( $I = 0$ ), b) d'un système à deux états et des valeurs classiques des moments dipolaires permanents et des moments de transition et c) d'un système à trois états et des valeurs exactes (comme à la figure 27) des moments de transition et dipolaires permanents. L'intensité de la radiation est de  $I_0 = 7,5 \times 10^{13}$ .

comme critère de dissociation. Thachuk et Wardlaw [24] ont modifié le modèle pour qu'il considère l'absorption d'énergie du paquet d'ondes qui est forcé par les oscillations du potentiel. Le modèle de suppression de barrière modifié correspond donc à une image dynamique de la dissociation par effet tunnel, tandis que la méthode originale n'est qu'une image statique (impliquée par l'intégration sur le temps). Le principal avantage de la nouvelle méthode est de pouvoir déterminer analytiquement la distribution d'énergie des fragments de dissociation. C'est cette particularité qui sera discutée ici.

Le modèle de Thachuk et Wardlaw suppose que les trajectoires qui vont dissocier sont “pompées” en énergie par les oscillations du potentiel: c’est le fondement de ce qu’ils appellent le *Wagging Tail Model*. Imaginons une trajectoire placée initialement au minimum d’énergie potentielle, possédant donc une énergie cinétique maximale et qu’on supposera se déplaçant vers la droite. Quand le champ électromagnétique va déformer le potentiel, initialement en abaissant la barrière, la trajectoire va se déplacer vers de plus grandes distances internucléaires: c’est ce qu’ils appellent le mode d’extension de la molécule. Après que le champ aura atteint sa valeur maximale, la force exercée sur la trajectoire diminuera jusqu’à ce qu’elle devienne nulle et change de signe (suivant l’oscillation du champ), et elle forcera la trajectoire à revenir vers de plus petites distances internucléaires: c’est le mode de compression. A chaque demi-période du champ, il y a alternance d’élongation et de compression et la trajectoire acquiert de l’énergie. Ce mouvement de va-et-vient est représenté à la figure 29 où les déplacements d’une trajectoire sont tracés. L’augmentation d’énergie totale de la trajectoire est représentée par l’augmentation de l’énergie potentielle aux points tournants (où la vitesse devient nulle avant de changer de direction, l’énergie totale est égale à l’énergie potentielle).

Il est démontré que la trajectoire ayant acquis le plus d’énergie cinétique est celle qui atteint le “mur” (point tournant) de gauche exactement au moment où le champ électromagnétique passe du mode de compression à un mode d’élongation. De plus, étant donné que la trajectoire subira la poussée d’élongation du champ au moment exact où elle sera réfléchi au point tournant, la variation de son impulsion et de son énergie cinétique sera maximale. On peut ainsi définir la force totale (variation d’impulsion) appliquée sur la trajectoire comme

$$\dot{p} = F_{\text{totale}} = F_{\text{champ}} + F_{\text{potentiel}} \quad (6.5)$$

En substituant dans cette définition les paramètres de Morse et du champ électromagnétique et en intégrant sur le temps, une expression de l’énergie cinétique maximale des

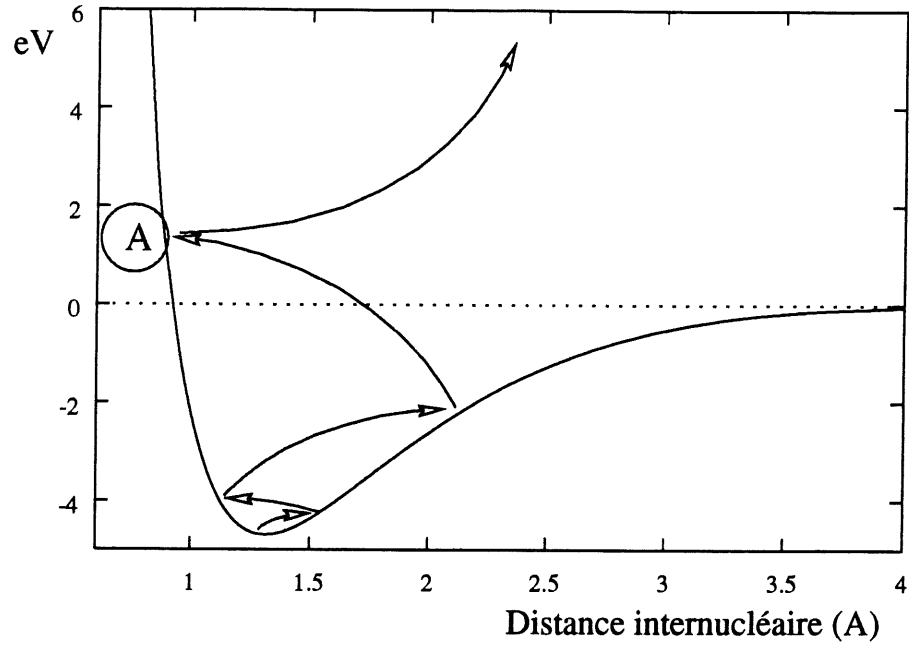


Figure 29: Schéma du processus de dissociation classique de  $\text{HCl}^+$ . Le point A encerclé montre le point d'impact de la trajectoire qui dissociera avec le plus d'énergie cinétique.

produits de dissociation est obtenue, exprimée en fonction de l'énergie pondéromotrice de la trajectoire,  $U_p$ ,

$$\langle E_k \rangle \approx 0,25 + 2\sqrt{2U_p} + 9U_p. \quad (6.6)$$

L'énergie pondéromotrice est définie comme la moyenne dans le temps (*long time average*) de l'énergie cinétique reliée au mouvement oscillatoire d'une particule (libre et chargée) induit par un champ électromagnétique. La définition mathématique est

$$U_p = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{4m\omega^2} \quad (6.7)$$

où  $e$  est la charge,  $\mathcal{E}_0$  l'amplitude du champ,  $m$  la masse de la particule et  $\omega$  la fréquence angulaire du champ.

L'expression pour l'énergie cinétique maximale obtenue par Thachuk et Wardlaw provient

de la dissociation d'ions moléculaires de moment dipolaire permanent  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  immergés dans des impulsions laser d'enveloppe carrée [24]. Quelques simulations de l'état  $X^2\Pi$  seul, avec leur valeur de moment dipolaire permanent et une d'enveloppe de pulse carrée ont été réalisées. Une bonne corrélation avec la valeur maximale d'énergie cinétique a été obtenue. La figure 30 montre la distribution en énergie cinétique des fragments de l'état  $X^2\Pi$  pour une intensité laser de  $5,609 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  et un pulse de 1099 fs. La figure 31 simule exactement le même système, mais en utilisant une enveloppe de pulse de forme  $\sin(\tau)^2$ .

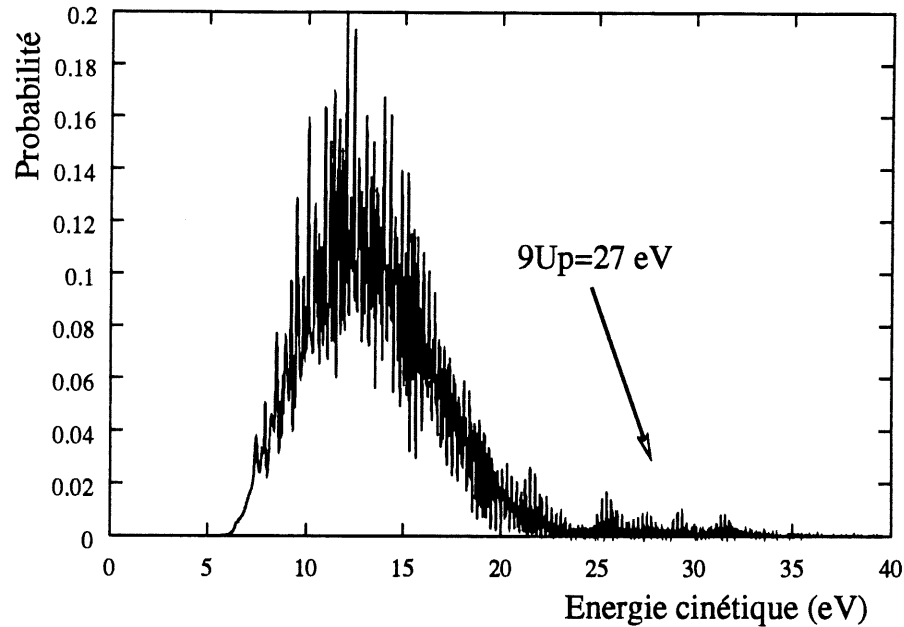


Figure 30: Énergie cinétique des fragments de l'état  $X^2\Pi$  pour une simulation de 1099 fs avec un pulse carré.  $I=5,609 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $U_p=3,0 \text{ eV}$ . Le moment dipolaire permanent  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  est utilisé. À noter que l'ordonnée est en fait une densité de probabilité et que la probabilité est obtenue de l'intégrale de la fonction qui est tracée.

La différence la plus frappante entre ces deux spectres est la forme de la distribution. Une enveloppe carrée implique que le système est immédiatement soumis à un champ

d'intensité maximale, tandis que l'enveloppe  $\sin(\tau)^2$  immerge le système plus lentement: l'intensité maximale n'est "sentie" que pour une seule période, entre 533 et 567 fs.

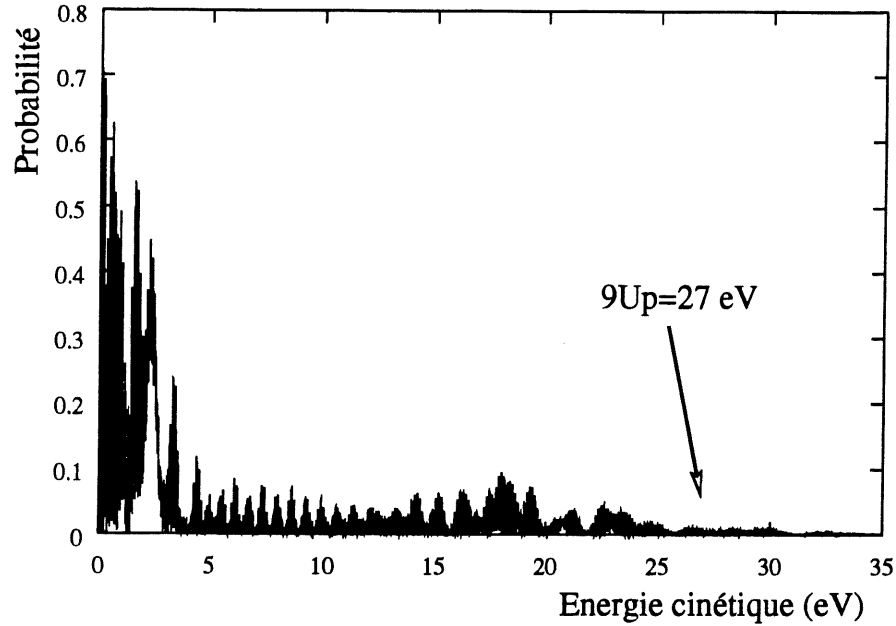


Figure 31: Énergie cinétique des fragments de l'état  $X^2\Pi$  pour une simulation de 1099 fs avec un pulse  $\sin(\tau)^2$ .  $I=5,609 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,  $U_p=3,0$  eV. Le moment dipolaire permanent  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  est utilisé. À noter que l'ordonnée est en fait une densité de probabilité et que la probabilité est obtenue de l'intégrale de la fonction qui est tracée.

L'évolution de la probabilité de dissociation est présentée à la figure 32, où on remarque que le pulse carré, la courbe a), dissocie brusquement l'ion dès les premières périodes du pulse. Pour l'interaction  $\sin(\tau)^2$ , une certaine intensité limite, très près de l'intensité maximale, doit être atteinte avant que la dissociation se produise. La figure 30 (la simulation avec un pulse carré) montre une distribution d'une largeur à mi-hauteur de 8 eV, centrée sur 12 eV. La fin de la distribution se retrouve à 33 eV ( $11 U_p$ ). Sur la figure 31, puisque l'intensité maximale est obtenue seulement autour de 550 fs, la probabilité de la distribution est maximale aux faibles énergies: les premiers fragments à

dissocier sont stimulés par un champ d'intensité moindre (à 350 fs, quand la dissociation débute, l'intensité n'est que de 60 % de l'intensité maximale). Malgré tout, la fin de la distribution d'énergie se retrouve entre 25 et 30 eV, soit à des valeurs correspondant à 8-10  $U_p$ .

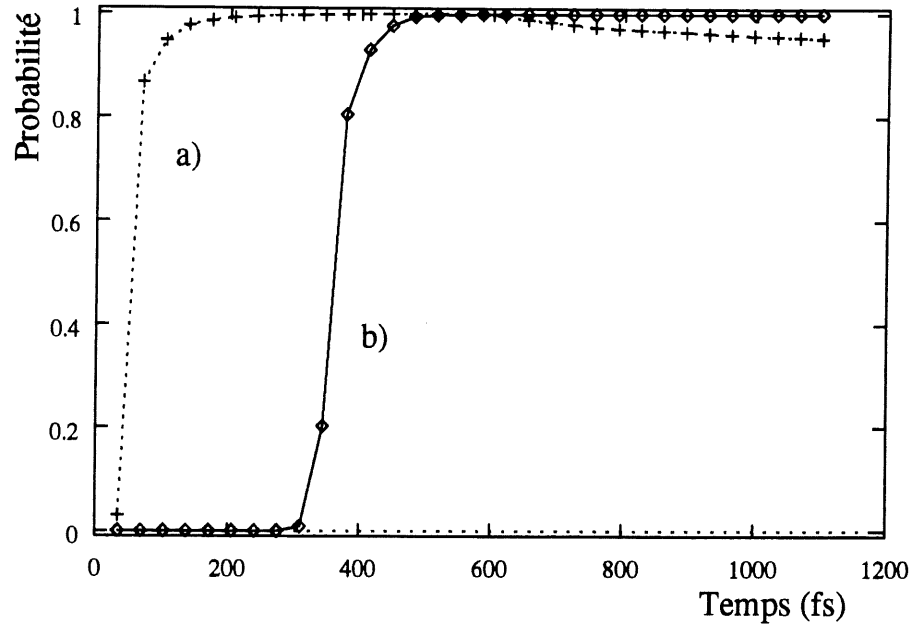


Figure 32: Évolution temporelle du processus de dissociation de  $\text{HCl}^+$  pour a) un pulse carré et b) un pulse  $\sin(\tau)^2$ . L'intensité de la radiation est de  $5,609 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  et la durée du pulse est de 1099 fs. La probabilité décroît en a), car une partie de la fonction d'onde est absorbée à l'extrémité de la grille.

Il est donc possible d'appliquer les prédictions de Thachuk et Wardlaw à des impulsions de différentes formes. Par contre, considérant les spectres qui ont été présentés aux sections 5.1.3 et 5.3.3, le modèle n'est pas applicable si le moment dipolaire permanent de l'ion (ou de la molécule) n'est pas égal à  $e\vec{r}$ . Cette observation est corroborée par les observations de Paulus *et al.* [49]. Les auteurs affirment que la distribution d'énergie

cinétique d'électrons produits par ATI <sup>1</sup> est bien représentée par la fonction  $J_l^2(\alpha_0\sqrt{2l\omega})$ , le carré d'une fonction de Bessel (il est important de noter que le moment dipolaire du système électron-noyau est égal à  $e\vec{r}$ ).  $\alpha_0$  est le rayon pondéromotif de l'électron (voir section 2.2, équation 2.5),  $l$  est l'ordre de la fonction de Bessel et correspond au nombre de photons impliqués dans le processus et  $\omega$  est la fréquence angulaire du champ électromagnétique. Les fonctions de Bessel sont définies comme [29] (en substituant  $z = \alpha_0\sqrt{2l\omega}$ )

$$J_l(z) = \frac{(\frac{1}{2}z)^l}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma(l + \frac{1}{2})} \int_0^\pi \cos(z \cos \theta) \sin^{2l}(\theta) d\theta \quad (6.8)$$

et il est démontré [29] que dans la limite de  $l \rightarrow \infty$ , elles peuvent être approximées par

$$J_l(z) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi l}} \left( \frac{ez}{2l} \right)^l, \quad (6.9)$$

où  $e$  est la base des logarithmes naturels.

Les fonctions de Bessel (équation 6.8) oscillent sur tout leur domaine de définition, mais l'équation 6.9 implique que, dans la limite asymptotique, l'amplitude d'oscillation décroît très rapidement quand

$$\frac{ez}{2l} \approx 1 \rightarrow \frac{z}{l} \approx 1$$

On peut déduire que cette condition détermine la fin de la distribution d'énergie cinétique pour les cas limites de hautes intensités: une grande valeur de  $l$  implique une grande densité de photons, donc une haute intensité. En substituant la valeur de  $z$ , on obtient

$$\begin{aligned} \frac{z}{l} \approx 1 &\rightarrow \sqrt{2l\omega}\alpha_0 \approx l \\ \sqrt{2l\omega}\frac{\mathcal{E}_0}{\omega^2} &\approx l \\ 2l\omega\frac{\mathcal{E}_0^2}{\omega^4} &\approx l^2 \\ \rightarrow l &\approx \frac{2\mathcal{E}_0^2}{\omega^2} \frac{1}{\omega} \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>ATD, *Above Threshold Ionization*, est l'analogie atomique du phénomène d'ATD: voir section 5.1.1.



$$\begin{aligned} &\approx \frac{8 \mathcal{E}_0^2}{\omega \omega^2} \\ \rightarrow \omega l &\approx 8U_p \end{aligned} \quad (6.10)$$

La quantité d'énergie totale impliquée, soit le nombre de photons  $l$  multiplié par la fréquence  $\omega$  ( $\hbar = 1$  en unités atomiques) est donc approximativement égale à  $8U_p$ .

Une autre preuve de la validité du modèle de suppression de barrière modifié est obtenue de la dérivation classique d'Ehlotzky et ses collaborateurs [55]. Leur démonstration permet de calculer une borne supérieure à l'énergie cinétique maximale qui peut être acquise par un électron diffusé lors de l'ionisation par une radiation linéairement polarisée. Les auteurs montrent que l'énergie cinétique de l'électron, moyennée sur un cycle de laser, est donnée par

$$\langle E_k \rangle = U_p[1 + 2 \cos^2(\omega t_0)] + \frac{1}{2} \vec{v}_0^2 - 2\sqrt{U_p} \vec{v}_0 \cdot \vec{\epsilon}_z \cos(\omega t_0). \quad (6.11)$$

Cette expression est obtenue de l'équation de mouvement d'un électron dans un champ électromagnétique linéairement polarisé (exprimé par le vecteur de polarisation  $\vec{\epsilon}_z$ )

$$\dot{\vec{v}} = -e\mathcal{E}_0 \vec{\epsilon}_z \sin(\omega t) \quad (6.12)$$

de laquelle on peut obtenir l'expression de la vitesse de l'électron

$$\vec{v} = \frac{e\mathcal{E}_0}{\omega} \vec{\epsilon}_z [\cos(\omega t) - \cos(\omega t_0)] + \vec{v}_0. \quad (6.13)$$

Dans les équations qui précèdent,  $\vec{v}$  est la vitesse de l'électron au temps  $t$  et  $\vec{v}_0$  est la vitesse initiale (au temps  $t_0$ ) de l'électron (*i.e.* la vitesse à laquelle il a été éjecté).

En écrivant l'énergie cinétique comme  $\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle$ , dans laquelle on peut remplacer  $\vec{v}$  par l'équation 6.13 et en moyennant sur quelques cycles, on obtient l'équation 6.11 qui donne

$$\langle E_k \rangle = 3U_p + 2U_p + 4U_p = 9U_p \quad (6.14)$$

quand les termes  $[1 + 2 \cos^2(\omega t_0)]$ ,  $\vec{v}_0^2$  et  $\vec{v}_0 \cdot \vec{e}_z \cos(\omega t_0)$  sont remplacés par leurs valeurs maximales. Ainsi, la valeur maximale de  $\cos^2(\omega t_0)$  est 1, ce qui implique le premier terme en  $3U_p$ . La valeur maximale de  $\vec{v}_0$  est obtenue des résultats de simulations [55]. Les auteurs observent que la vitesse des électrons se situe entre  $\sqrt{2U_p}$  et  $\sqrt{6U_p}$ . En choisissant la valeur moyenne,  $\sqrt{4U_p}$ , on obtient les deux derniers termes de l'équation 6.14,  $2U_p$  et  $4U_p$ . Aussi, les auteurs mentionnent que des résultats expérimentaux récents [56] montrent des électrons issus d'ATI ayant des énergies aussi élevées que  $11U_p$ . Ce résultat peut être obtenu de l'équation 6.11 en substituant  $\vec{v}_0$  pour  $\sqrt{6U_p}$ , soit la vitesse maximale observée par Ehlötzky et ses collaborateurs. On retrouve, en effet, à la figure 31 une énergie maximale de  $11U_p$ .

Ces deux démonstrations montrent que le modèle classique [55] et le modèle semi-classique de Thachuk et Wardlaw se confondent pour prédire l'étendue de la distribution d'énergie cinétique des fragments de dissociation. Sachant qu'il est impératif qu'aucun processus électronique n'intervienne (*i.e.* moment dipolaire permanent maximal  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  et un seul état électronique), les prédictions provenant des modèles d'ATI corroborent les résultats du modèle de suppression de barrière modifié.

Il faut souligner que le comportement d'un électron dont la charge est  $q = -1$  et celui d'un proton  $H^+$  de charge  $q = +1$  donnent lieu aux mêmes effets pondéromotifs, de sorte que les résultats de la physique atomique s'appliquent à notre problème moléculaire. Étant donné que le modèle classique atomique prédit un maximum d'énergie cinétique de  $9U_p$  sans faire intervenir le champ coulombien, on devine que la correction à la loi de  $9U_p$  pour le potentiel de Morse 6.6 *i.e.* les termes  $0,25 + 2\sqrt{2U_p}$  viennent du potentiel lui-même. En conclusion, on voit que cette correction est faible et que la loi de  $9U_p$  provient essentiellement du mouvement d'un proton libre dans le champ électromagnétique.

## CONCLUSION

“The purpose of models is not to fit the data but to sharpen the questions.”

Samuel Karlin [57]

Les expressions analytiques des états stationnaires et des énergies propres d'un ion moléculaire immergé dans un champ laser ont été dérivées et généralisées aux états dissociatifs (chapitre 2) dans la représentation BN. Comme prédit par la théorie de Kroll et Watson [58], la projection des formes asymptotiques des fonctions propres habillées sur les états vibrationnels sans champ permettront de déterminer la quantité d'énergie absorbée par l'ion. Ces résultats serviront aussi à étudier les phénomènes de résonance dans le processus de dissociation.

Les simulations quantiques dépendantes du temps de la photodissociation de l'ion moléculaire  $\text{HCl}^+$  ont démontré la validité de l'expression du moment dipolaire permanent dérivé au chapitre 3. Les seuils de dissociation obtenus de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger correspondent très étroitement aux valeurs expérimentales observées par Dietrich et Corkum [3] et ce, malgré l'absence de degrés de liberté rotationnels dans le modèle. Ce fait corrobore les hypothèses émises par certains chercheurs, comme quoi les molécules seraient rapidement alignées en présence de champs laser intenses [45, 46, 47]. Les observations publiées par Dietrich et Corkum [3] concernant les effets électroniques et nucléaires dans le processus de photodissociation ont été élucidés: à basse fréquence, même quand l'approximation quasi-statique est valide, les effets électroniques (moments de transition) dominent les effets nucléaires (dipôles permanents). Cette observation montre que la considération des états excités est nécessaire à la description exacte d'un système forcé par une radiation infrarouge, autant que pour les radiations de hautes fréquences [59].

Des expériences ont démontré que les molécules diatomiques pouvaient, dans des conditions bien particulières, résister à la dissociation [60] par des champs laser. Des travaux antérieurs [43, 44, 54] ont démontré que cette stabilisation était produite par la capture, à haute fréquence, de paquets d'onde dans des puits de potentiels induits par le champ laser [61, 62]. Cet effet est purement électronique.

L'étude des spectres d'énergie cinétique a permis de comprendre l'effet des contributions nucléaires et électroniques sur l'absorption d'énergie qui mène à la dissociation. De plus, les simulations de dissociation de  $\text{HCl}^+$  sans moments de transition électroniques, avec un moment dipolaire permanent  $\vec{\mu} = e\vec{r}$  ont démontré que la distribution d'énergie cinétique s'étend jusqu'à une valeur avoisinant 8 à 9 fois l'énergie pondéromotive, comme prédit par les travaux de Thachuk et Wardlaw [24] et de Paulus *et al.* [49] (chapitre 6).

On peut résumer qu'à basse fréquence et haute intensité, la molécule dissocie au pic d'intensité, en peu de temps, comme dans un champ statique. À haute fréquence, la molécule est baignée dans un grand nombre de cycles, de là l'utilité du modèle de la molécule habillée et des puits de potentiel induits par laser. Finalement, le concept d'énergie pondéromotive comme source d'énergie cinétique n'est pas valable quand plusieurs transitions électroniques interviennent dans la dynamique de photodissociation moléculaire à haute intensité. L'étude a considéré ces deux limites: basse fréquence où les effets électroniques semblent prédominer et haute fréquence où les effets dynamiques du champ l'emportent. Chaque limite supporte son propre modèle: a) suppression de barrière à basse fréquence et b) potentiels habillés à haute fréquence.

La poursuite du projet de simulations numériques de  $\text{HCl}^+$  concernera l'étude des effets du niveau vibrationnel initial sur la probabilité de dissociation, à diverses longueurs d'onde, pour tenter d'observer des cas de stabilisation.

## ANNEXE 1

La présente annexe illustrera le calcul de la densité de photons impliquée dans l'interaction d'un système avec une radiation dont l'intensité est de l'ordre de l'unité atomique ( $3,52 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ ). Ceci a pour but de justifier l'usage d'une formulation semiclassique de l'hamiltonien (voir section 1.1). Pour "transformer" l'intensité en densité de photons (en photons par  $\text{cm}^3$ ), les relations suivantes seront utilisées:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}, 1 \text{ J} = 6,242 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$\hbar\omega = 0,12 \text{ eV}, \text{ pour un laser CO}_2 \text{ de } \lambda = 10\mu\text{m}.$$

$$\begin{aligned} I_0 &= 3,52 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2 \\ &= 3,52 \times 10^{16} \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \\ &= 2,20 \times 10^{35} \frac{\text{eV}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \end{aligned}$$

Cette valeur correspond à une quantité d'énergie qui "passe" par une surface de  $1 \text{ cm}^2$  dans une seconde. Puisqu'on connaît la vitesse de la lumière, il est possible de convertir cette valeur en quantité d'énergie contenue dans un volume d'un  $\text{cm}^2$ .

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \frac{2,20 \times 10^{35} \frac{\text{eV}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}}{3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 10^2 \frac{\text{m}}{\text{s}}} \\ &= 7,33 \times 10^{24} \frac{\text{eV}}{\text{cm}^2} \end{aligned}$$

Connaissant l'énergie d'un photon issu d'un laser  $\text{CO}_2$ , on peut convertir l'énergie par unité de volume en nombre de photons par volume

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{7,33 \times 10^{24} \frac{\text{eV}}{\text{cm}^2}}{0,12 \frac{\text{eV}}{\text{photon}}} \\ &= 6,11 \times 10^{25} \frac{\text{photons}}{\text{cm}^2} \end{aligned}$$

Une densité de  $6,11 \times 10^{25}$  photons par  $\text{cm}^3$  correspond à  $3,9 \times 10^8$  photons par  $\text{cm}$  (ou 4 photons par  $\text{\AA}$ ), dans toutes les directions. Sur l'échelle des distances moléculaires (la distance internucléaire d'équilibre de  $\text{HCl}^+$  est de  $1,317 \text{ \AA}$ ), le nuage de "grains" d'énergie est très dense et il peut être considéré comme uniforme et continu. Même à des intensités moindres (la densité est linéairement dépendante de l'intensité) comme  $1,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , où la densité de photons est de  $1,7 \times 10^{22}$  photons par  $\text{cm}^3$  (où il y a 1 photon à tous les  $4 \text{ \AA}$ , dans toutes les directions), on considère le milieu continu et l'usage de la formulation semi-classique de l'hamiltonien est privilégiée.

## ANNEXE 2

Les spectres d'énergie cinétique des produits de dissociation de chaque état de  $\text{HCl}^+$  seront présentés ici. Chaque spectre est discuté dans le texte et est essentiel à l'élucidation du mécanisme de photodissociation.

Pour éviter toute confusion, il est important de noter que l'axe des ordonnées, appelé ici "Probabilité", représente en fait une densité de probabilité (une norme élevée au carré). La probabilité serait obtenue de l'intégrale de la fonction qui est tracée.

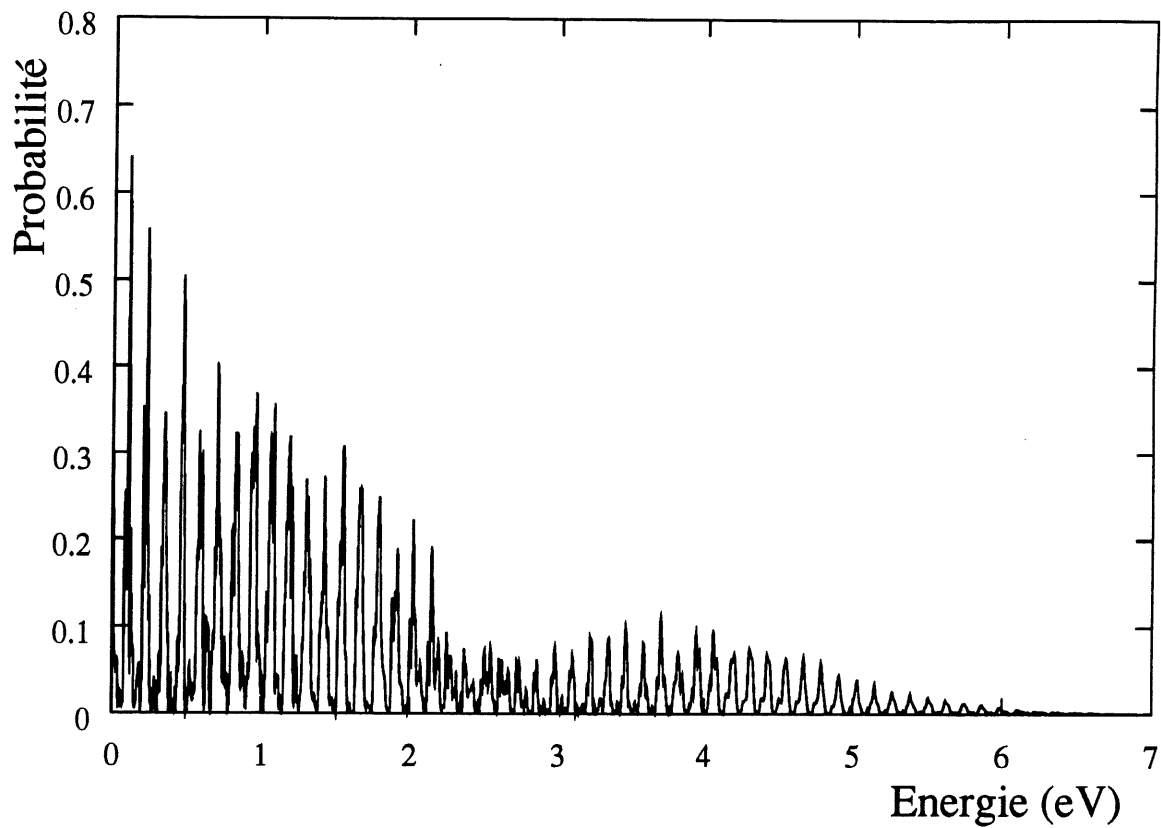


Figure 33: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $10,3 \mu m$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ .



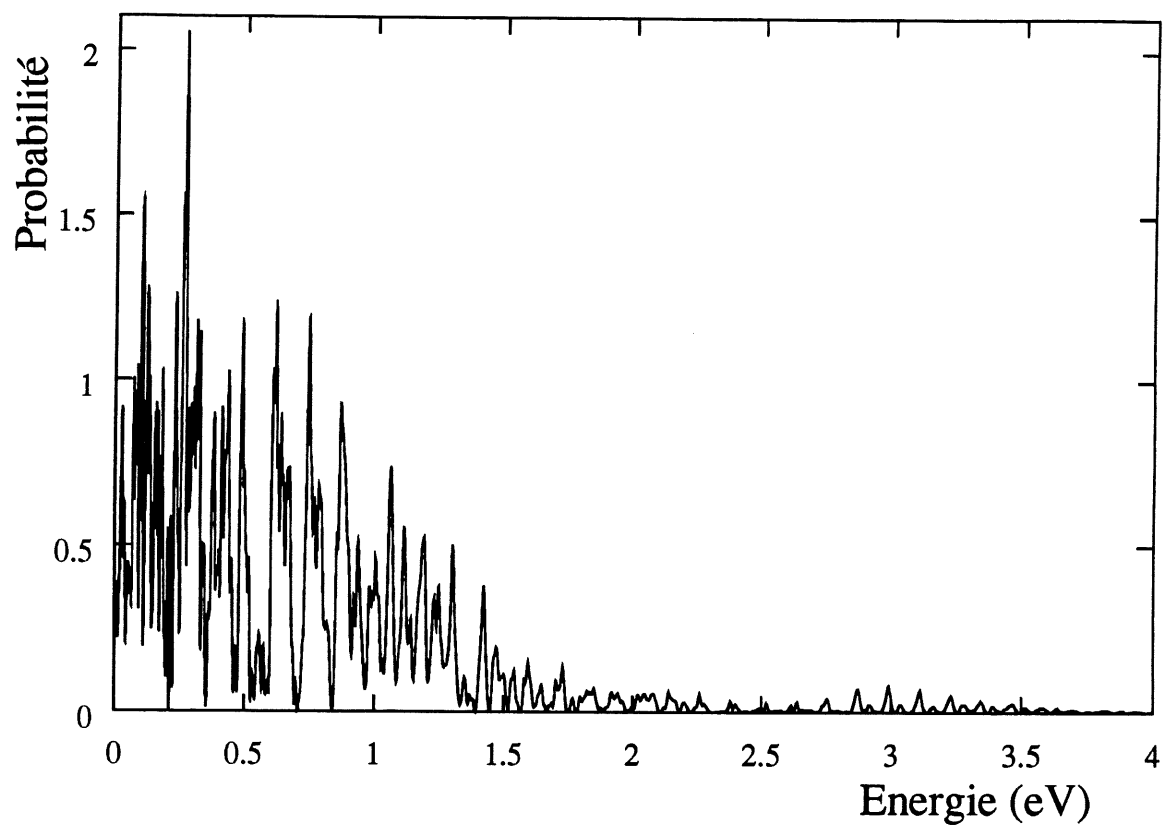


Figure 34: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $10,3 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

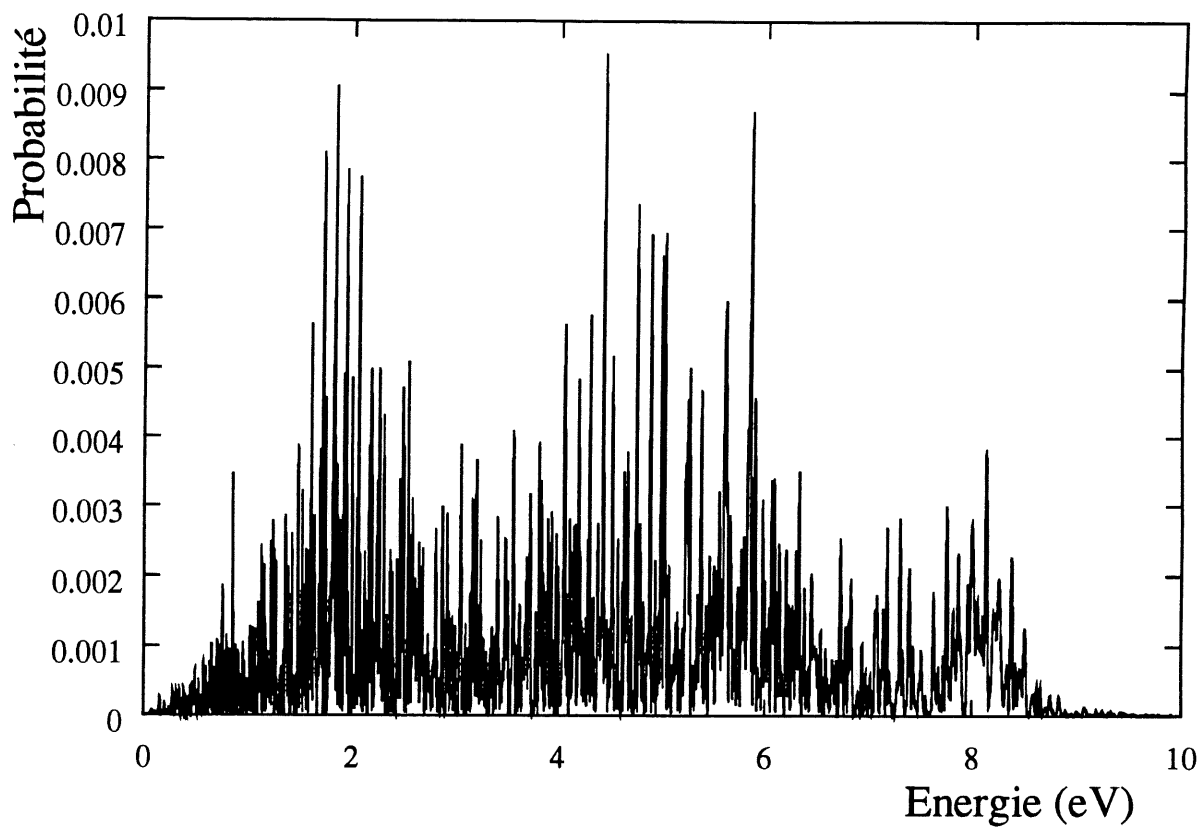


Figure 35: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $10,3 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

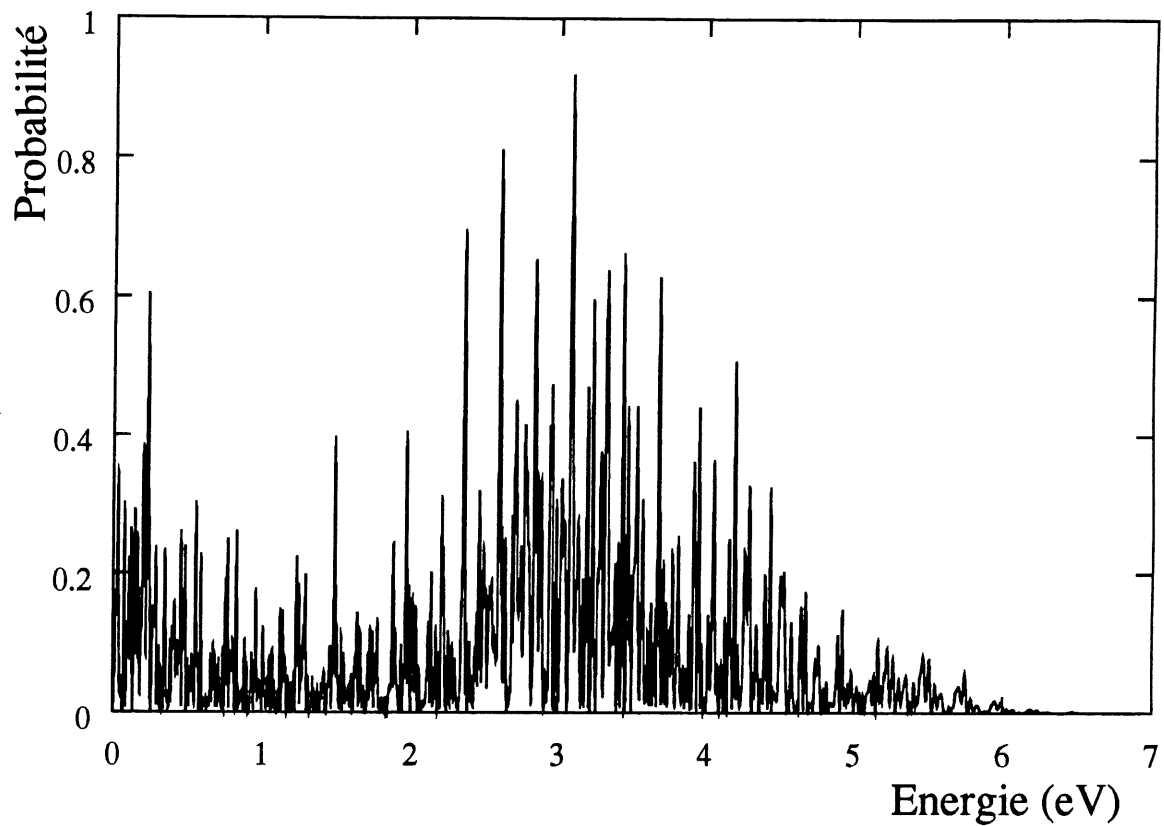


Figure 36: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $10,3 \mu m$  et une intensité de  $4,0 \times 10^{14} W/cm^2$ .

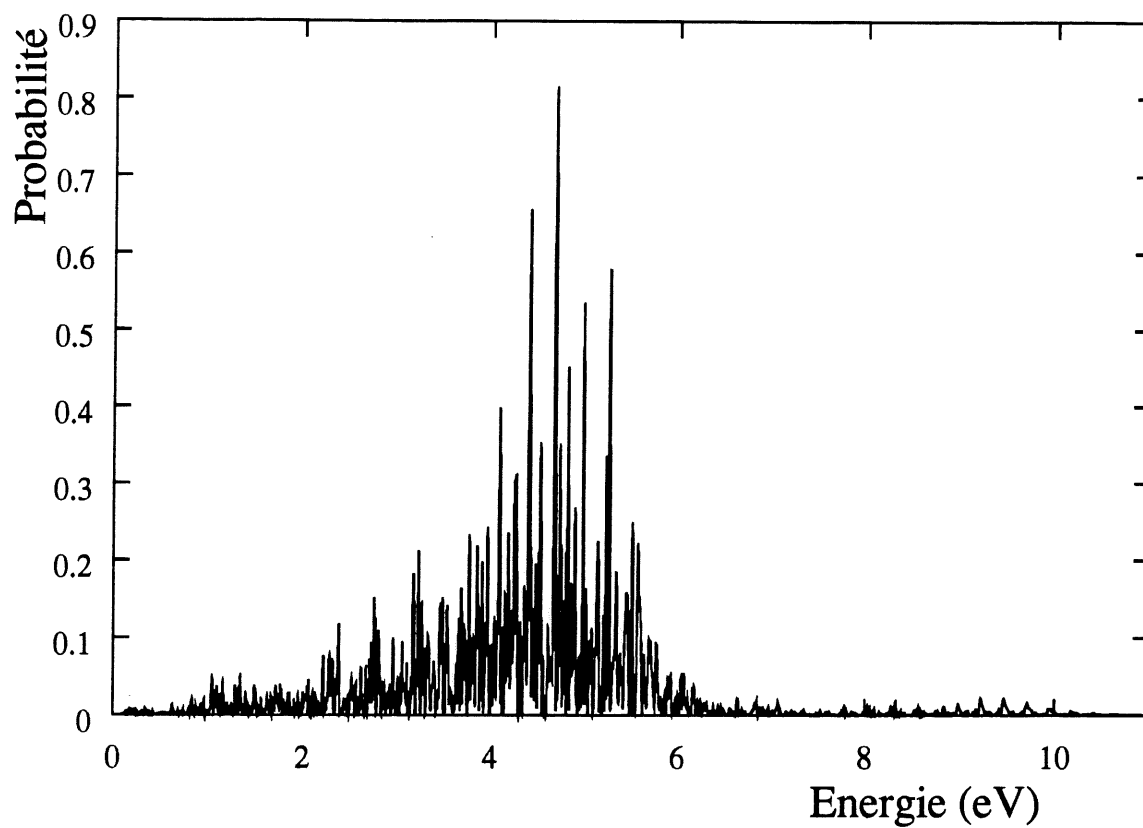


Figure 37: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $10,3 \mu\text{m}$  et une intensité de  $4,0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

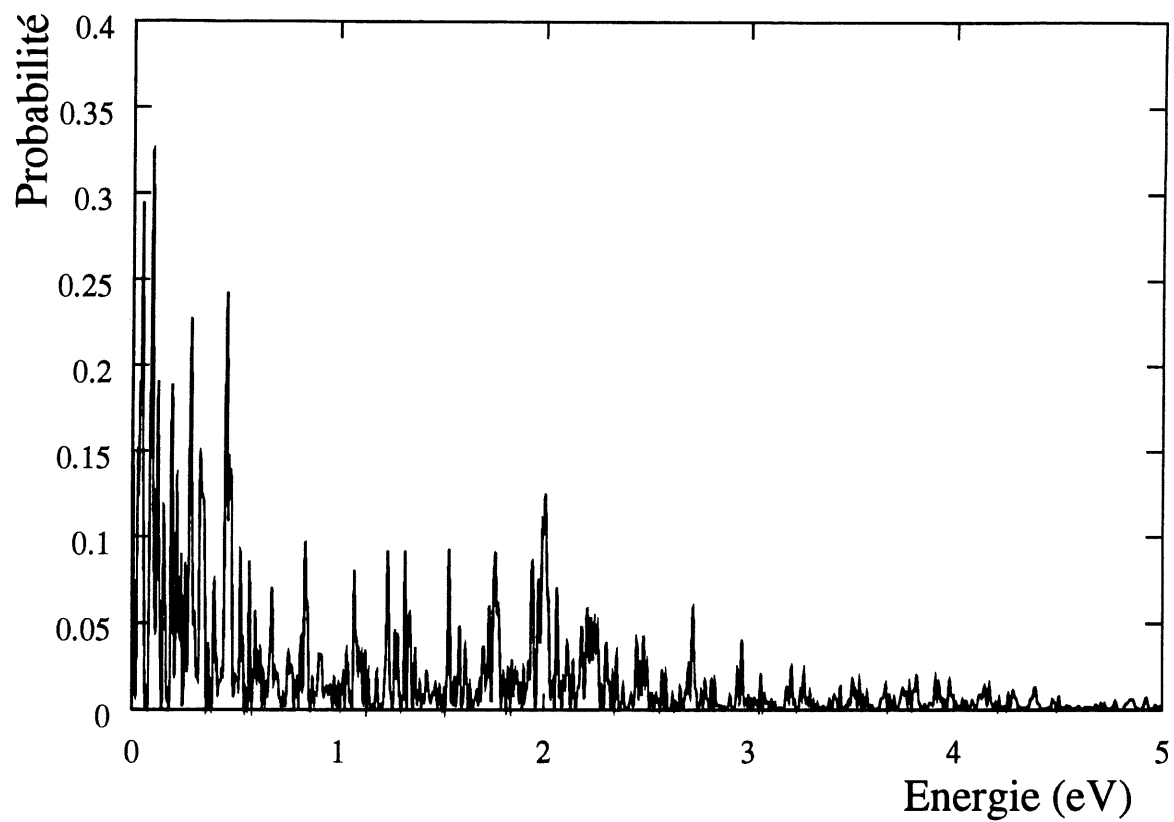


Figure 38: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $10,3 \mu\text{m}$  et une intensité de  $4,0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

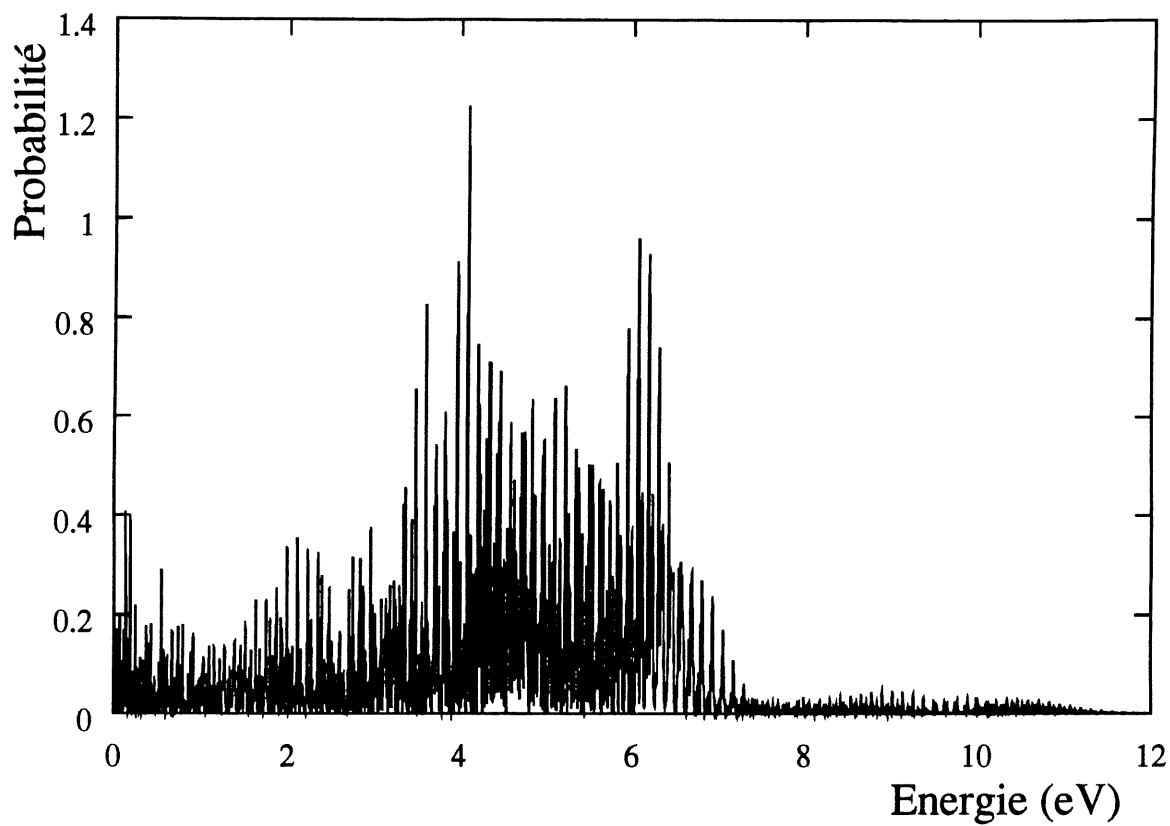


Figure 39: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul sans moments de transition électroniques à une longueur d'onde de  $10,3 \mu m$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{15} W/cm^2$ .

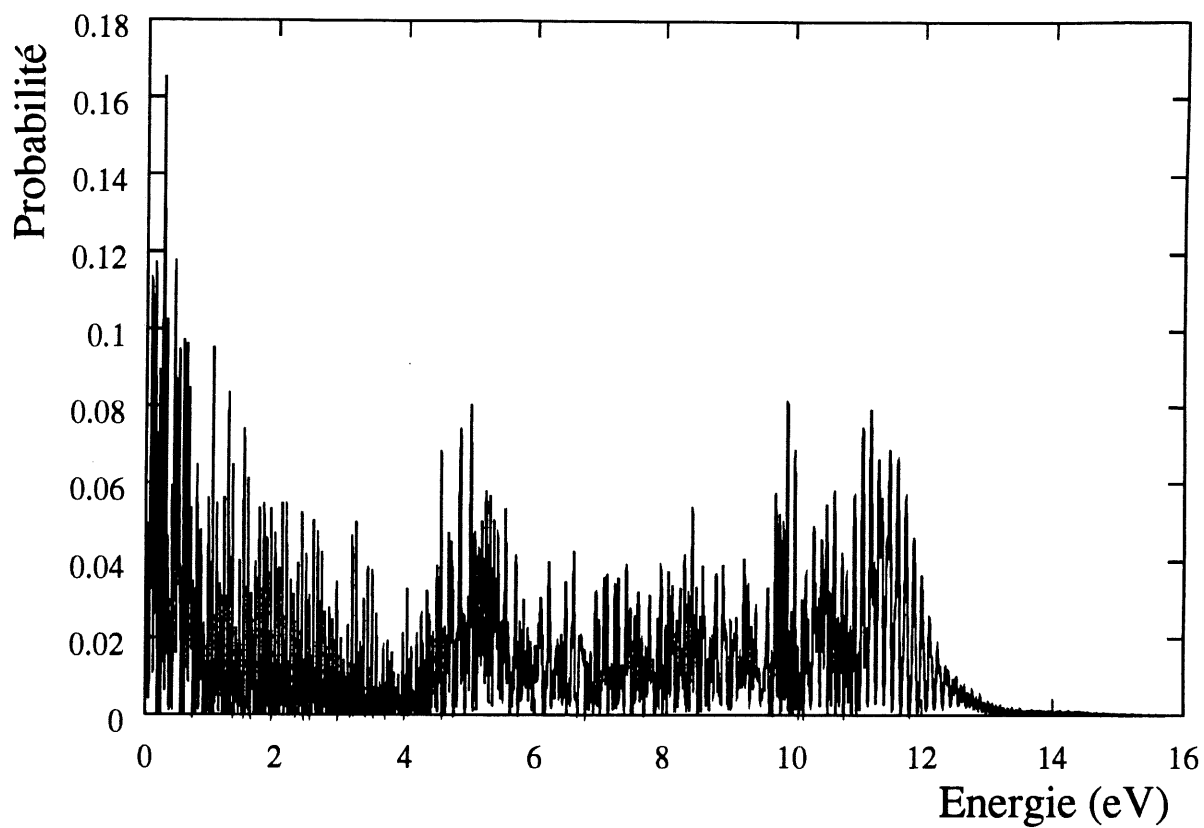


Figure 40: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $20,6 \mu m$  et une intensité de  $1,8 \times 10^{14} W/cm^2$ .

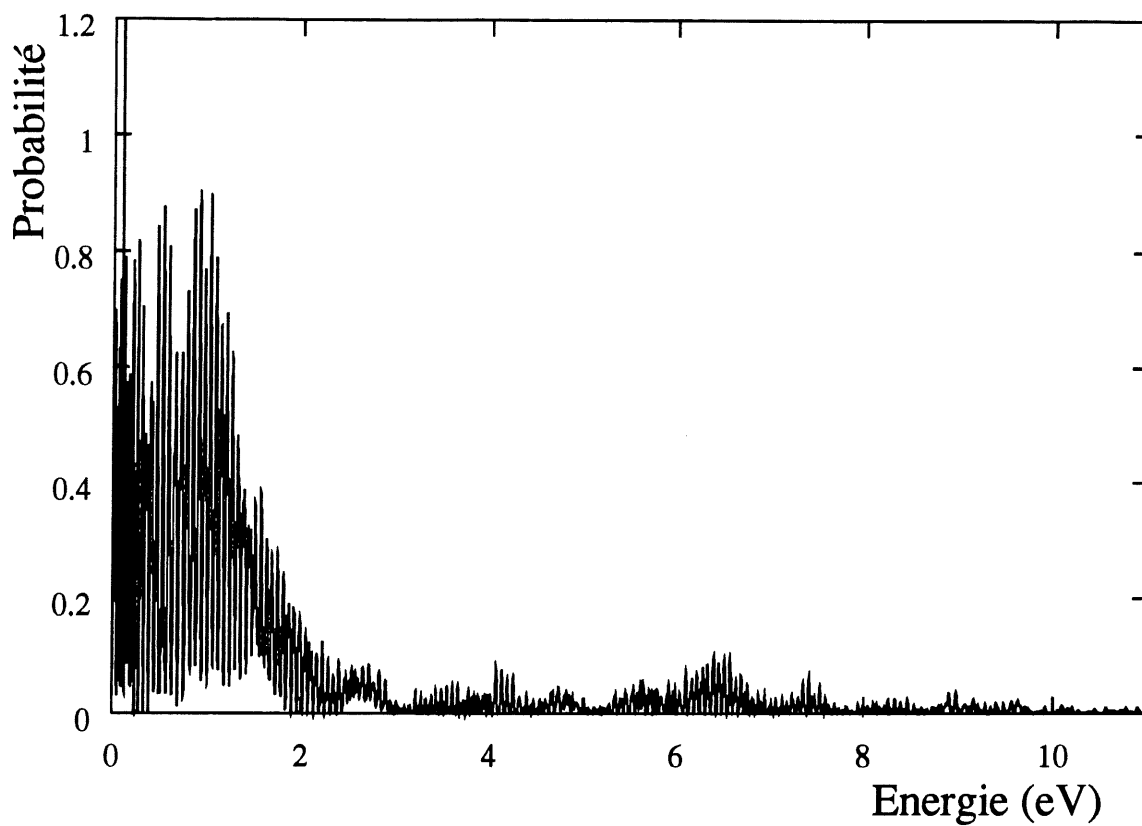


Figure 41: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $20,6 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .



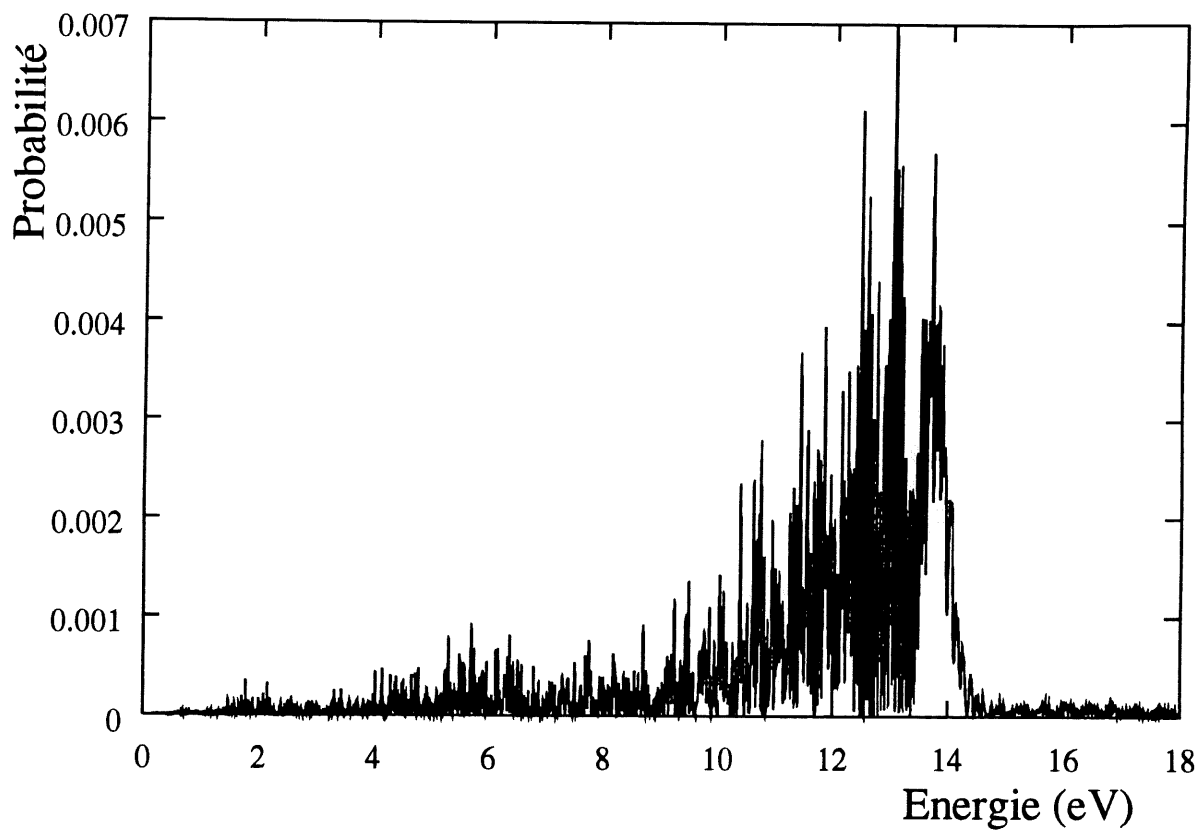


Figure 42: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $20,6 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

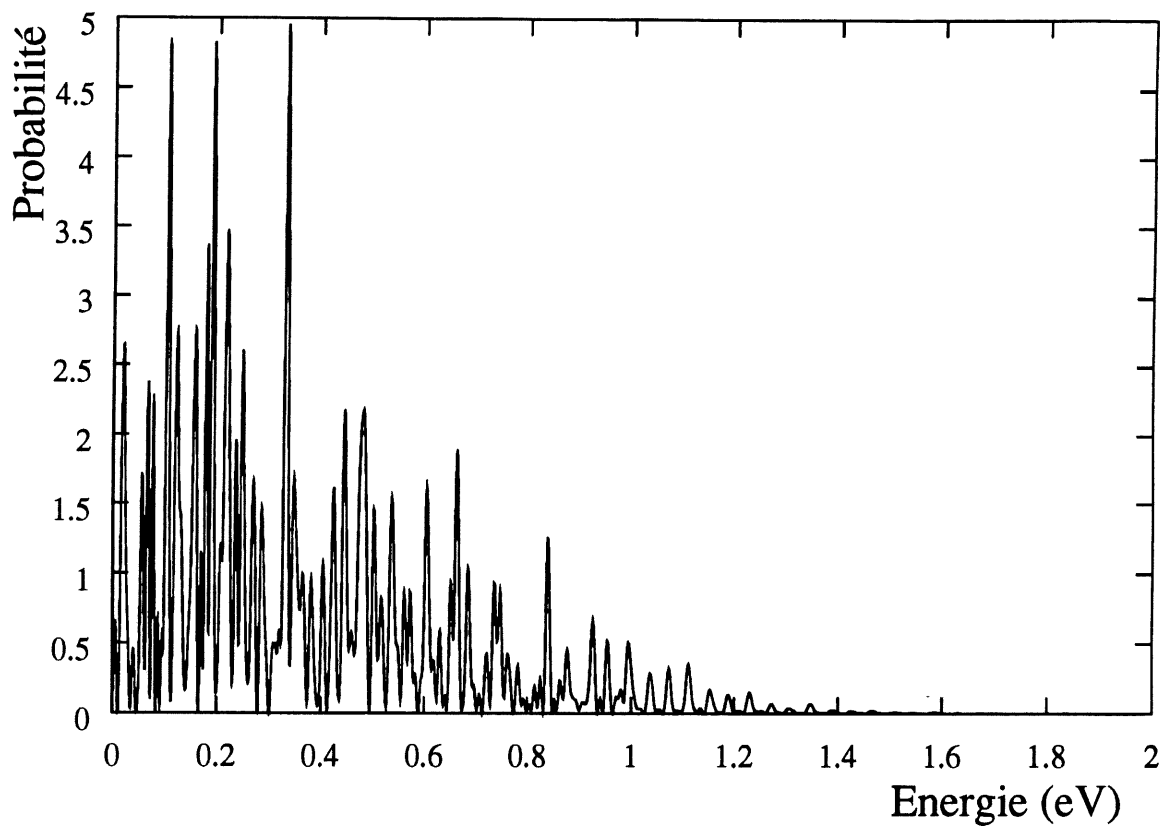


Figure 43: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $20,6 \mu m$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{14} W/cm^2$ .

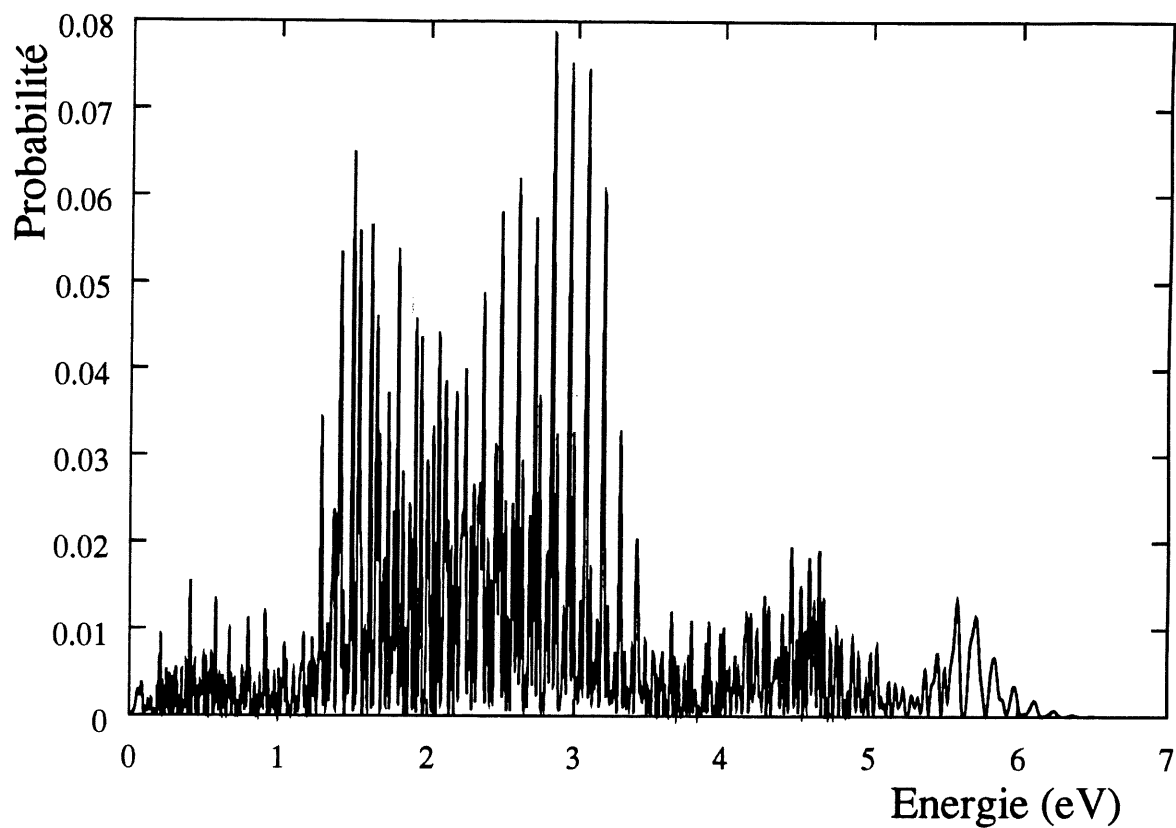


Figure 44: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $20,6 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

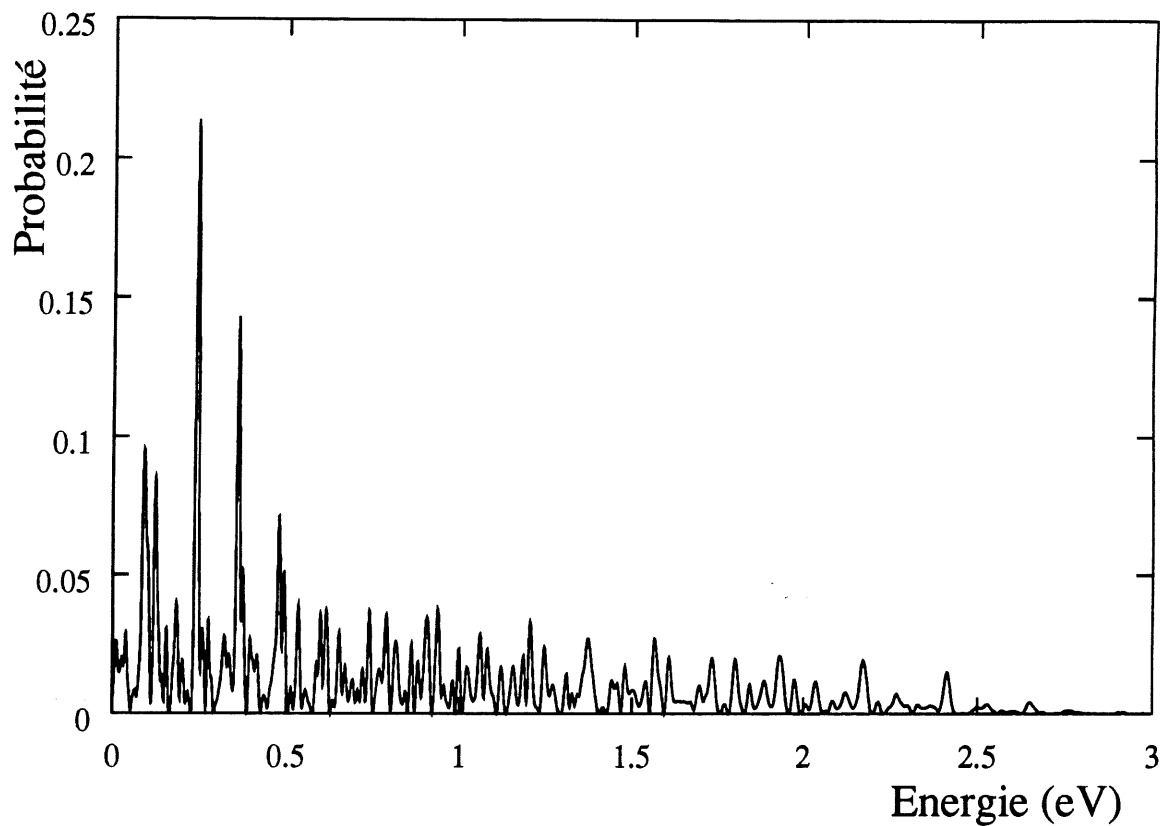


Figure 45: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $20,6 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

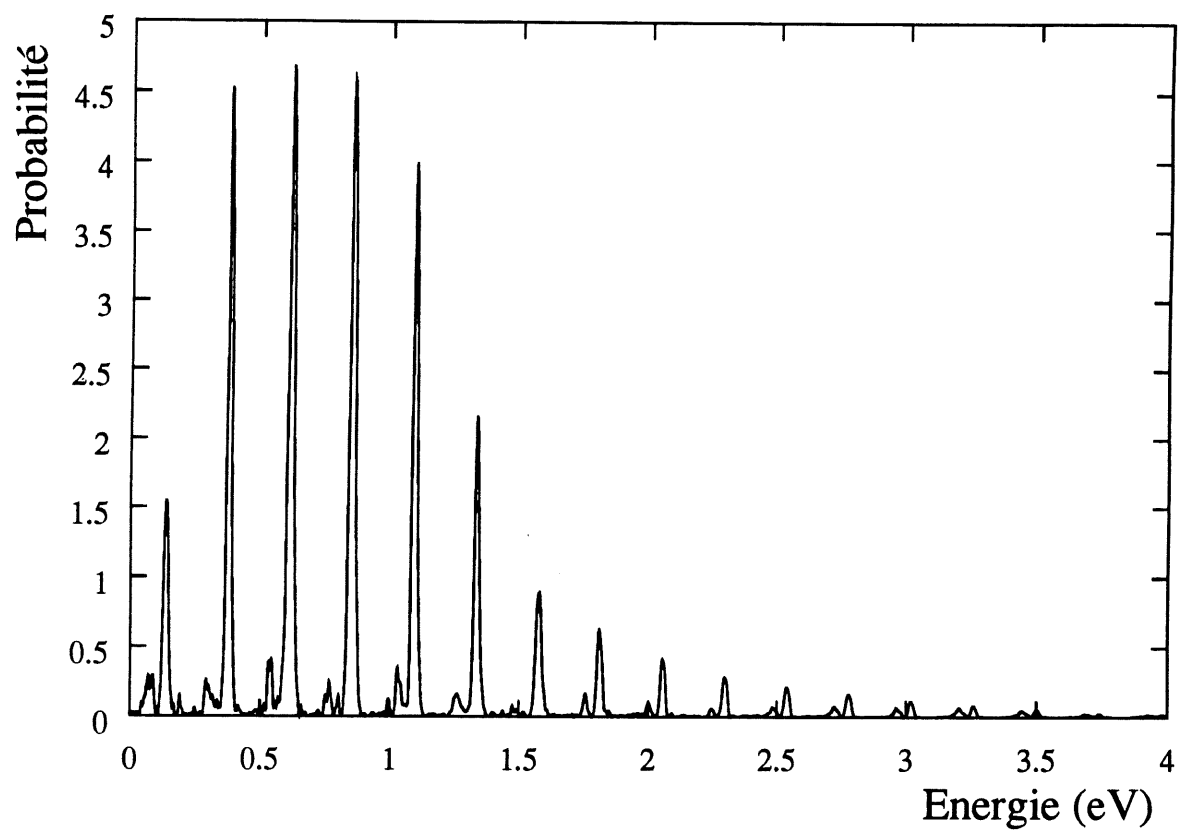


Figure 46: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $5,15 \mu m$  et une intensité de  $1,2 \times 10^{14} W/cm^2$ .

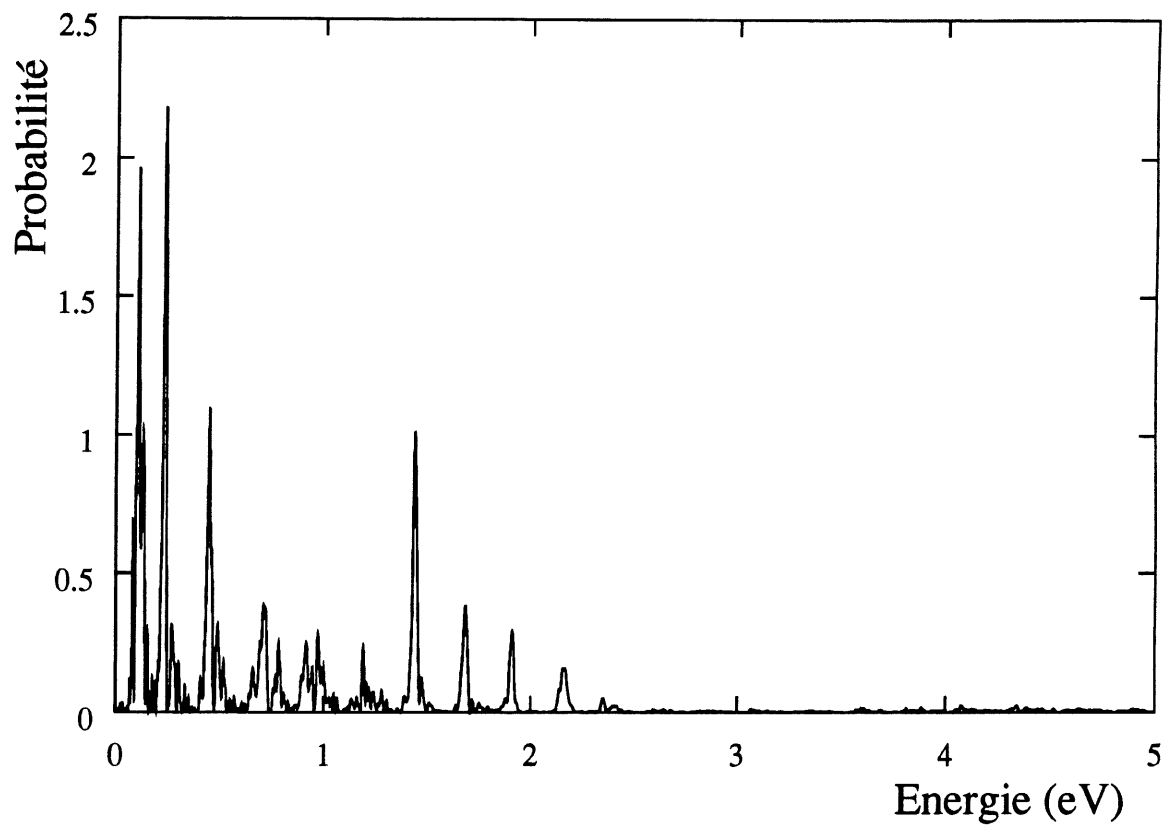


Figure 47: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $5,15 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

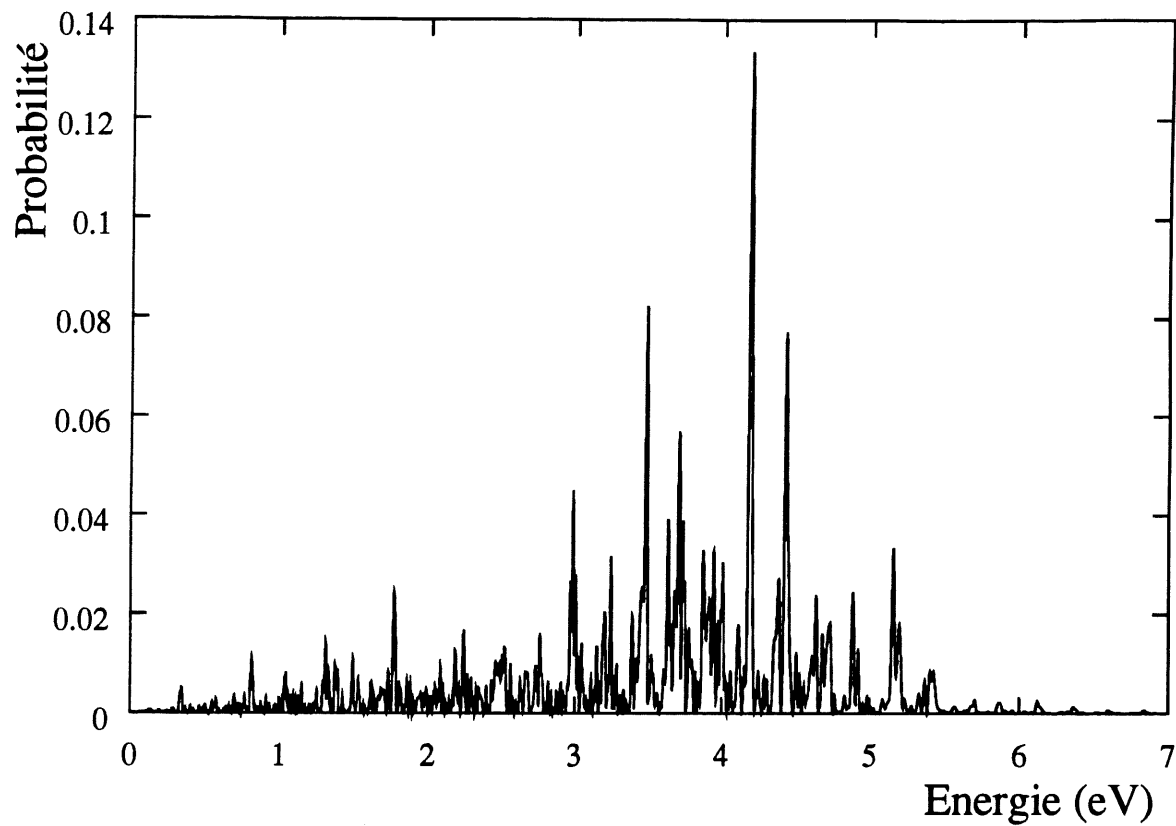


Figure 48: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $5,15 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

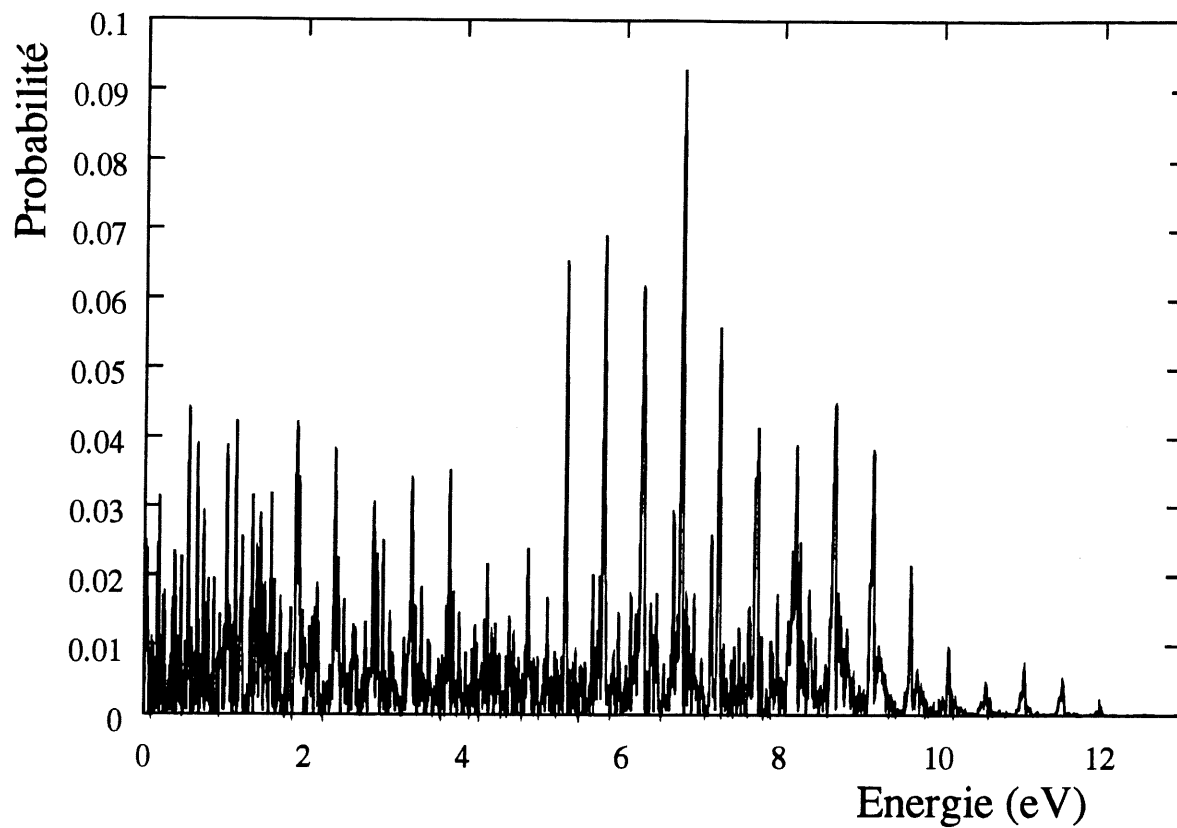


Figure 49: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $5,15 \mu m$  et une intensité de  $9,5 \times 10^{14} W/cm^2$ .



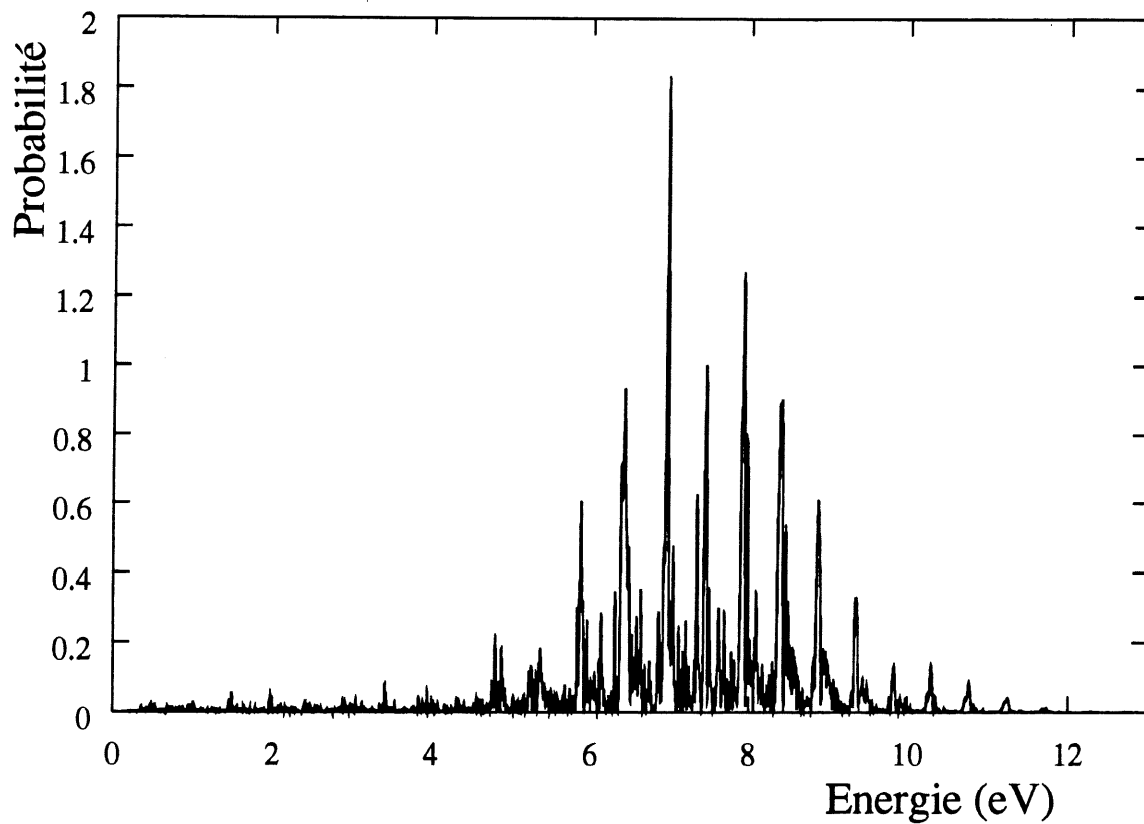


Figure 50: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $5,15 \mu\text{m}$  et une intensité de  $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

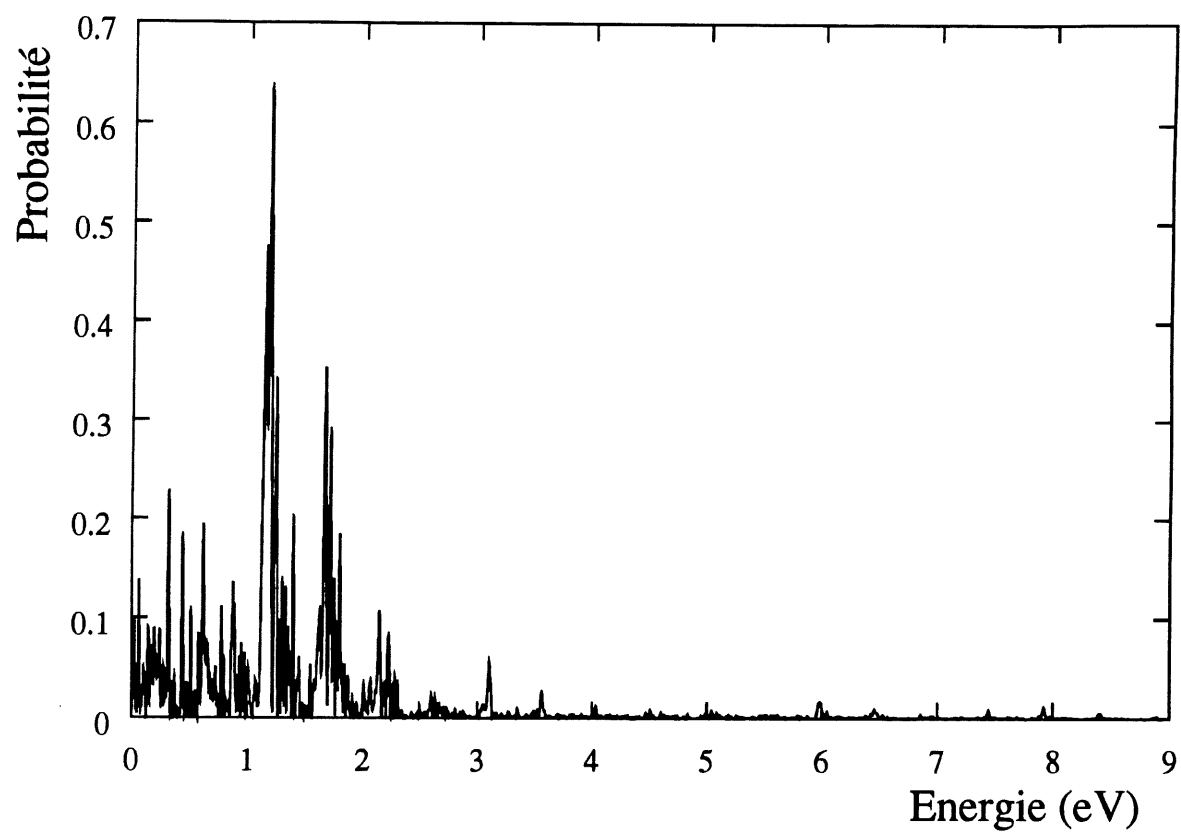


Figure 51: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $5,15 \mu\text{m}$  et une intensité de  $9,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

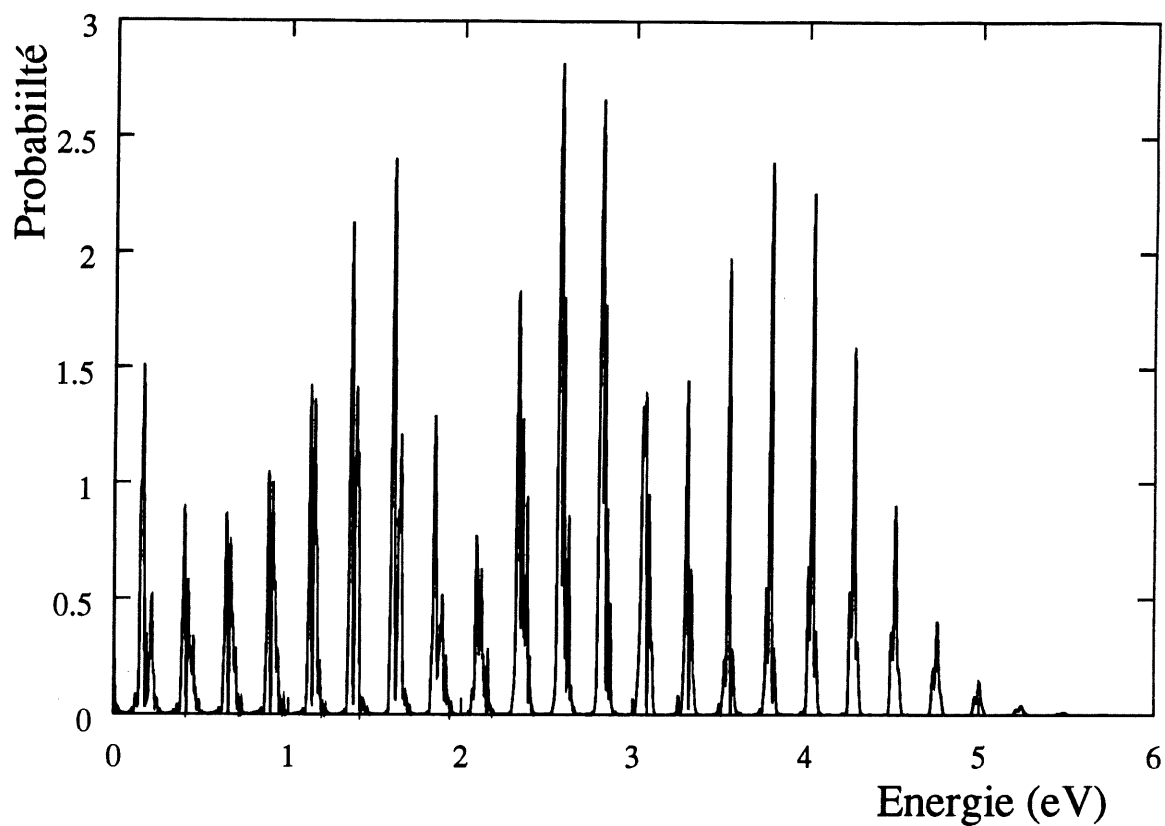


Figure 52: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul sans moments de transition électroniques à une longueur d'onde de  $5,15 \mu m$  et une intensité de  $2,4 \times 10^{14} W/cm^2$ .

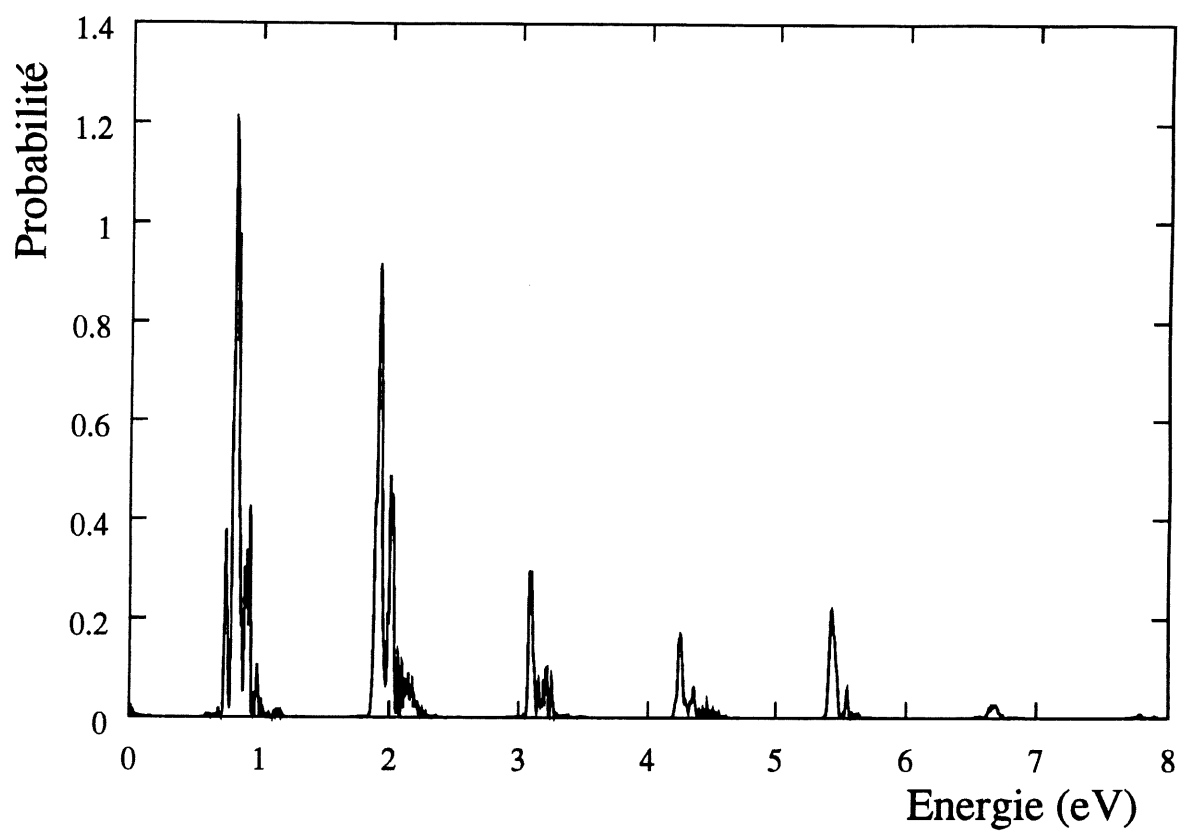


Figure 53: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $HCl^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $1,064 \mu m$  et une intensité de  $7,5 \times 10^{14} W/cm^2$ .

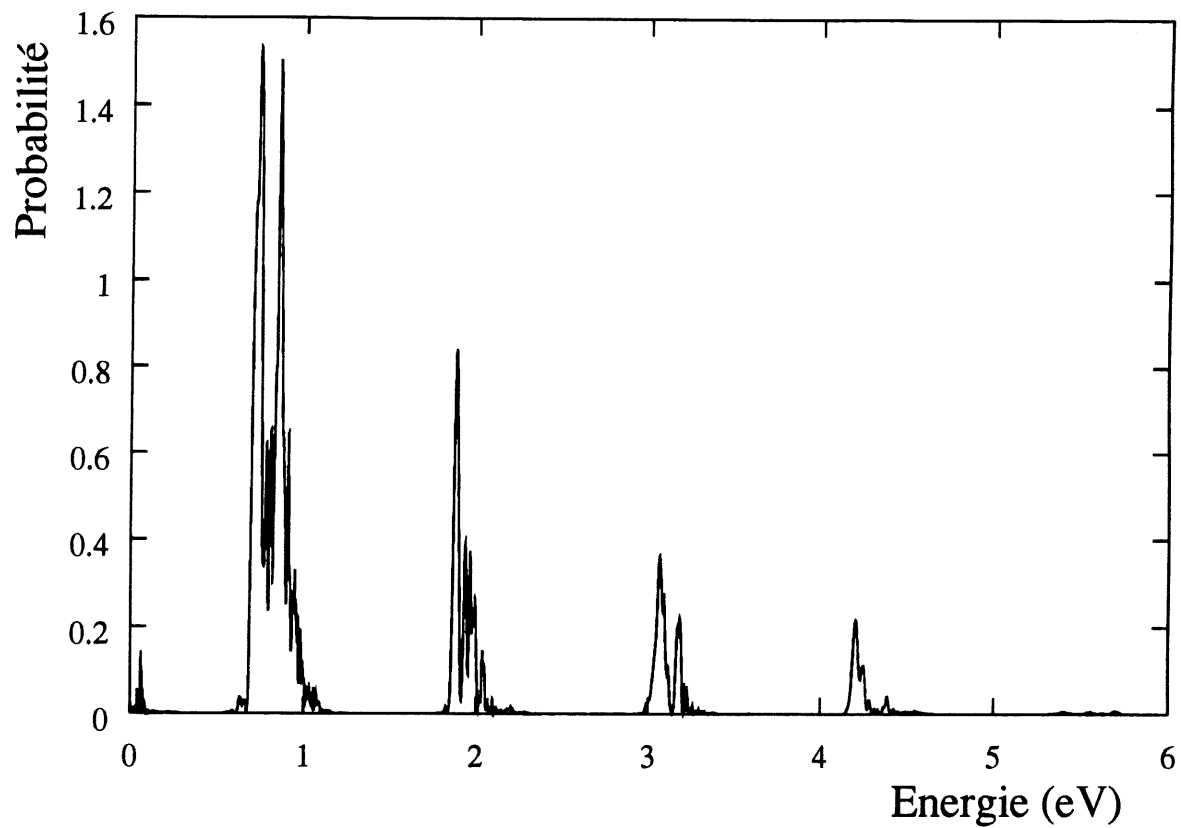


Figure 54: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $1,064 \mu\text{m}$  et une intensité de  $7,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

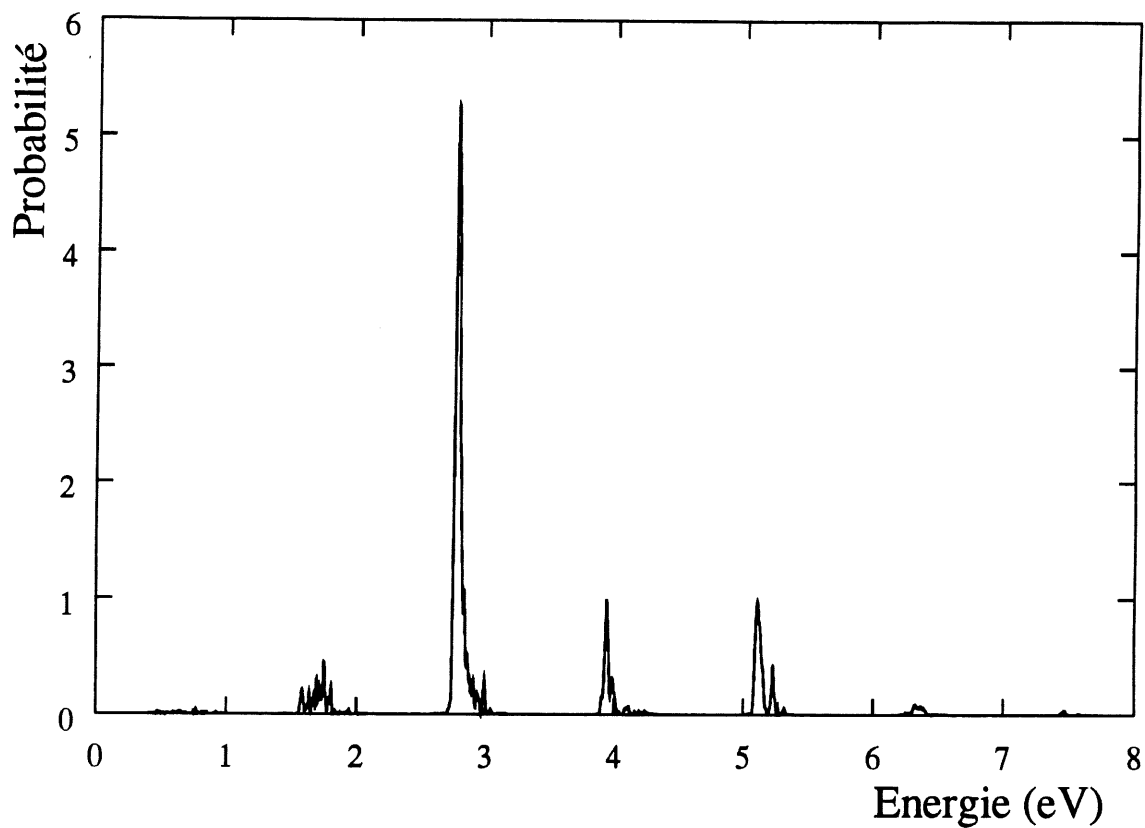


Figure 55: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exact à une longueur d'onde de  $1,064 \mu\text{m}$  et une intensité de  $7,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

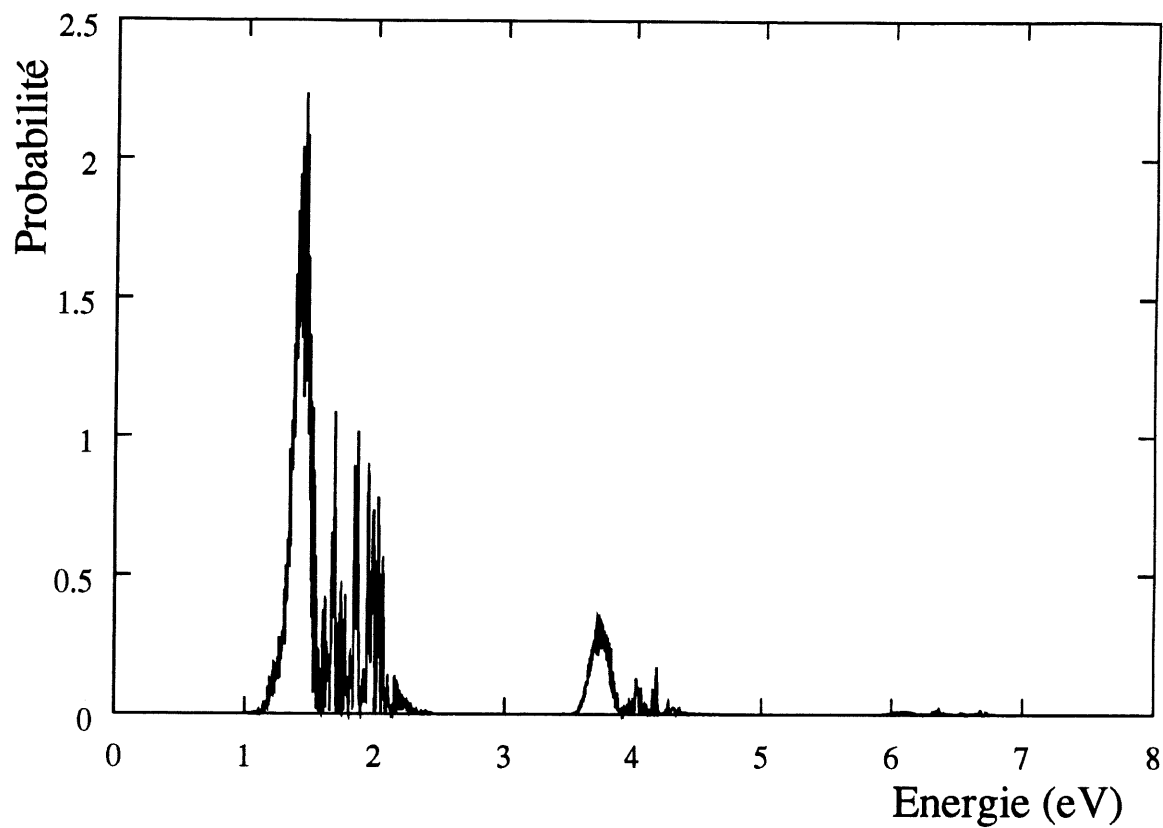


Figure 56: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $X^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $1,064 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

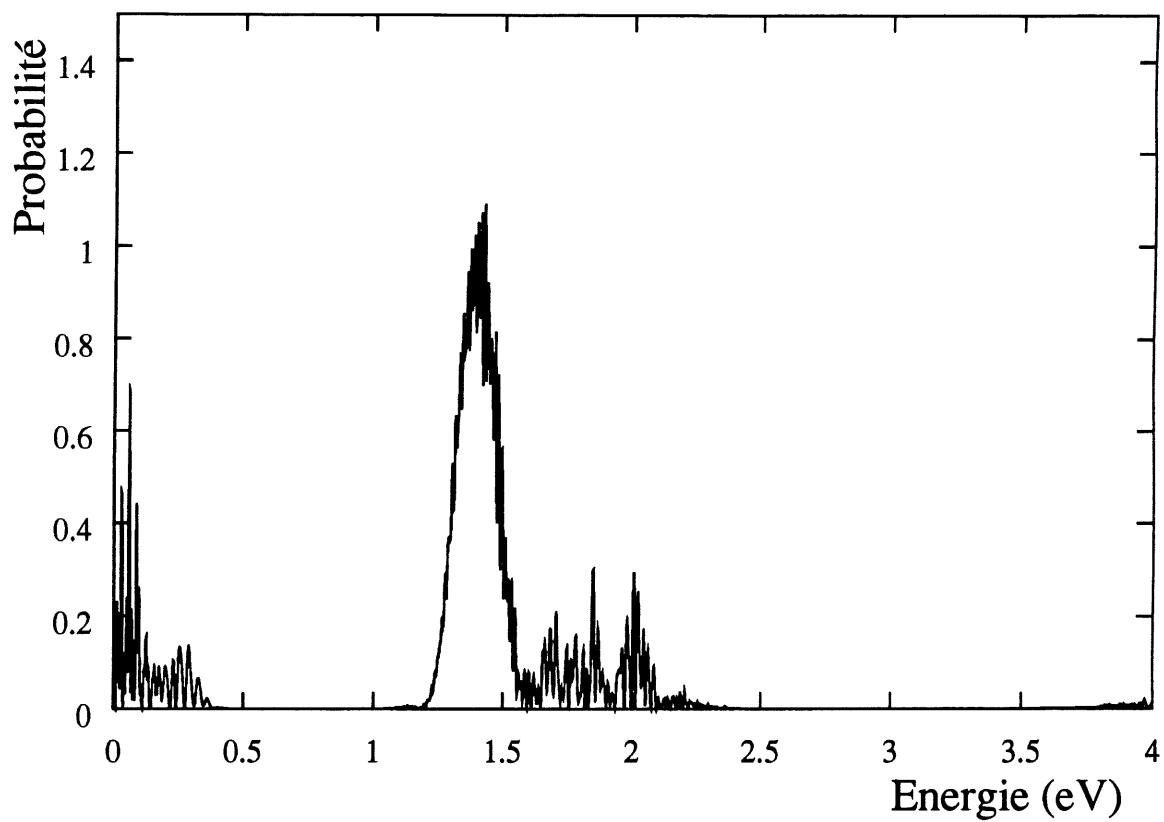


Figure 57: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(2)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $1,064 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .



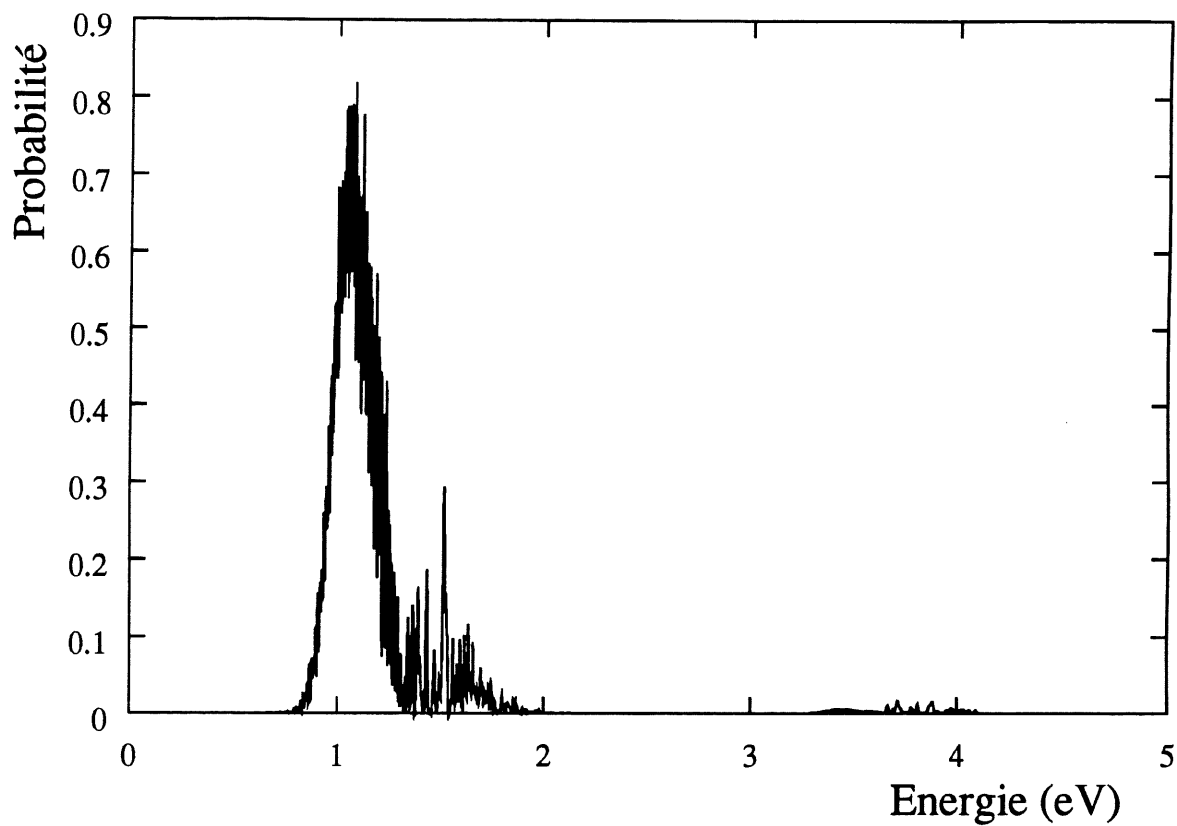


Figure 58: Spectre d'énergie cinétique des produits de dissociation de l'état  $(3)^2\Pi$  de  $\text{HCl}^+$ , pour un calcul exclusivement électronique à une longueur d'onde de  $1,064 \mu\text{m}$  et une intensité de  $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. R. HISKES, Phys. Rev. **122**, 1207 (1961).
- [2] A. E. KONDO, W. J. MEATH, S. H. NILAR et A. J. THAKKAR, Chem. Phys. **186**, 375 (1994), et les références citées.
- [3] P. DIETRICH et P. B. CORKUM, J. Chem. Phys. **97**, 3187 (1992).
- [4] T. T. NGUYEN-DANG et A. D. BANDRAUK, J. Chem. Phys. **79**, 3256 (1983).
- [5] T. T. NGUYEN-DANG et A. D. BANDRAUK, J. Chem. Phys. **80**, 4926 (1984).
- [6] C. A. S. LIMA et L. C. M. MIRANDA, J. Phys. Chem. **88**, 3079 (1984).
- [7] C. A. S. LIMA et L. C. M. MIRANDA, J. Phys. Chem. **89**, 1245 (1985).
- [8] M. GELL-MANN, *dans* The Nature of Matter, Wolfson College Lectures 1980, *édité par* J. H. Mulvey (Clarendon Press, Oxford, 1981).
- [9] P. A. M. DIRAC, The Principles of Quantum Mechanics, 4<sup>e</sup> édition (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [10] M. GOPPERT-MAYER, Ann. Phys. (Leipz.) **9**, 273 (1931).
- [11] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC, C. FABRE et G. GRYNBERG, Phys. Rev. A **8**, 2747 (1973).
- [12] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, Photons and Atoms (Wiley Interscience, New York, 1989).
- [13] W. C. HENNEBERGER, Phys. Rev. Lett. **21**, 838 (1968).
- [14] J. D. JACKSON, Classical Electrodynamics (John Wiley & Sons, New York, 1962).

- [15] H. GOLDSTEIN, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, 1959).
- [16] G. C. SCHATZ et M. A. RATNER, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1993).
- [17] P. M. MORSE, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [18] F. BLOCH et A. NORDSIECK, *Phys. Rev.* **52**, 54 (1937).
- [19] W. PAULI et M. FIERZ, *Nuovo Cimento* **15**, 167 (1938).
- [20] R. COURANT et D. HILBERT, *Methods of Mathematical Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1989), Vol. 2.
- [21] T. ZUO et A. D. BANDRAUK, *Phys. Rev. A* **51**, R26 (1995).
- [22] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, *Atom-Photon Interactions* (Wiley Interscience, New York, 1992).
- [23] F. H. M. FAISAL, *Theory of Multiphoton Processes* (Plenum, New York, 1987).
- [24] M. THACHUK et D. M. WARDLAW, *J. Chem. Phys.* **102**, 7462 (1995).
- [25] L. V. KELDYSH, *Soviet Phys. JETP* **20**, 1307 (1964).
- [26] A. D. BANDRAUK, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [27] I. S. GRADSHTEYN et I. M. RYZHIK, *Table of Integral, Series, and Products* (Academic Press, New York, 1965).
- [28] A. D. PRADHAN, K. P. KIRBY et A. DALGARNO, *J. Chem. Phys.* **95**, 9009 (1991).
- [29] M. ABRAMOWITZ et I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publications Inc., New York, 1972).

- [30] L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory (Pergamon Press LTD., London, 1958).
- [31] R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **7**, 20 (1939).
- [32] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70<sup>e</sup> édition, *édité par* R. C. WEAST (CRC Press, Boca Raton, 1990).
- [33] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY, Numerical Recipes in FORTRAN, 2e édition (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [34] L. CARROLL, Alice in Wonderland and Through the Looking Glass (Grosset and Dunlap, New York, 1973).
- [35] J. A. FLECK Jr., J. R. MORRIS et M. D. FEIT, App. Phys. **10**, 129 (1976).
- [36] A. D. BANDRAUK et H. SHEN, J. Chem. Phys. **99**, 1185 (1993).
- [37] A. D. BANDRAUK et H. SHEN, Chem. Phys. Lett. **176**, 428 (1991).
- [38] R. HEATHER et H. METIU, J. Chem. Phys. **86**, 5009 (1987).
- [39] AIX XL FORTRAN Compiler/6000, Language Reference, Version 2.2 (IBM Corporation, NY, 1991).
- [40] F. S. ACTON, Numerical Methods That Works (Mathematical Association of America, Washington, D.C., 1990).
- [41] P. AGOSTINI, F. FABRE, G. MAINFRAY, G. PETITE et N. RAHMAN, Phys. Rev. Lett. **42**, 1127 (1979).
- [42] S. E. KOONIN, Computational Physics (Addison-Wesley, Redwood City, CA, 1986).

- [43] E. E. AUBANEL, J. M. GAUTHIER et A. D. BANDRAUK, Phys. Rev. A **48**, 2145 (1993).
- [44] E. E. AUBANEL, A. CONJUSTEAU et A. D. BANDRAUK, Phys. Rev. A **48**, R4011 (1993).
- [45] D. T. STRICKLAND, Y. BEAUDOIN, P. DIETRICH et P. B. CORKUM, Phys. Rev. Lett. **68**, 2755 (1992).
- [46] J. SHERTZER, A. CHANDLER et M. GAVRILA, Phys. Rev. Lett. **73**, 2039 (1994).
- [47] E. E. AUBANEL et A. D. BANDRAUK, Chem. Phys. Lett. **229**, 169 (1994).
- [48] A. D. BANDRAUK et J. M. GAUTHIER, J. Opt. Soc. Am. **B7**, 1420 (1990).
- [49] G. C. PAULUS, W. NICKLICH, H. XU, P. LAMBROPOULOS et H. WALTHER, Phys. Rev. Lett. **72**, 2851 (1994).
- [50] M. E. GOGGIN et P. W. MILONNI, Phys. Rev. A **37**, 796 (1988).
- [51] S. CHELKOWSKI et A. D. BANDRAUK, Phys. Rev. A **41**, 6480 (1990).
- [52] S. CHELKOWSKI et A. D. BANDRAUK, J. Chem. Phys. **99**, 4279 (1993).
- [53] S. CHELKOWSKI, A. D. BANDRAUK et P. B. CORKUM, Phys. Rev. Lett. **65**, 2355 (1990).
- [54] E. E. AUBANEL, A. D. BANDRAUK et P. RANCOURT, Chem. Phys. Lett. **197**, 419 (1992).
- [55] J. Z. KAMINSKY, A. JARON et F. EHLOTZKY, Phys. Rev. A **53**, 1756 (1996).
- [56] W. BECKER, A. LOHR et M. KLEBER, Quantum Semiclass. Opt. **7**, 423 (1995).
- [57] S. KARLIN, 11<sup>th</sup> R. A. Fisher Memorial Lecture (avril 1983).

- [58] N. M. KROLL et K. M. WATSON, Phys. Rev. A **8**, 804 (1973).
- [59] S. CHELKOWSKI, A. CONJUSTEAU, T. ZUO et A. D. BANDRAUK, soumis à Phys. Rev. A. (18 mars 1996).
- [60] A. ZAVRIYEV, P. H. BUCKSBAUM, J. SQUIER et F. SALIN, Phys. Rev. Lett. **70**, 1077 (1993).
- [61] A. D. BANDRAUK et M. L. SINK, Chem. Phys. Lett. **57**, 569 (1978).
- [62] A. D. BANDRAUK et M. L. SINK, J. Chem. Phys. **74**, 1110 (1981).